

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年1月31日 (31.01.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/08340 A1

- (51) 国際特許分類7:
C09B 47/26,
C09D 11/00, B41M 5/00, B41J 2/01
- (21) 国際出願番号:
PCT/JP01/06403
- (22) 国際出願日:
2001年7月25日 (25.07.2001)
- (25) 国際出願の言語:
日本語
- (26) 国際公開の言語:
日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-226146 2000年7月26日 (26.07.2000) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒102-8172 東京都千代田区富士見一丁目11番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 北山弘和 (KITAYAMA, Hirokazu) [JP/JP]; 〒330-0835 埼玉県さいたま市北袋町2-336-322 Saitama (JP). 難波晋一 (NAMBA, Shinichi) [JP/JP]; 〒115-0042 東京都
- 北区志茂3-17-2-304 Tokyo (JP). 藤井隆文 (FUJII, Takafumi) [JP/JP]; 〒330-0835 埼玉県さいたま市北袋町2-336-320 Saitama (JP). 小谷淳二 (OTANI, Junji) [JP/JP]; 〒365-0031 埼玉県鴻巣市ひばり野1-2-13 Saitama (JP). 吉岡純子 (YOSHIOKA, Junko) [JP/JP]; 〒115-0042 東京都北区志茂3-17-1-102 Tokyo (JP). 白崎康夫 (SHIRASAKI, Yasuo) [JP/JP]; 〒330-0826 埼玉県さいたま市南中野61-7 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 佐伯憲生 (SAEKI, Norio); 〒103-0027 東京都中央区日本橋三丁目15番2号 高愛ビル9階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(国内): CA, CN, KR, US.
- (84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

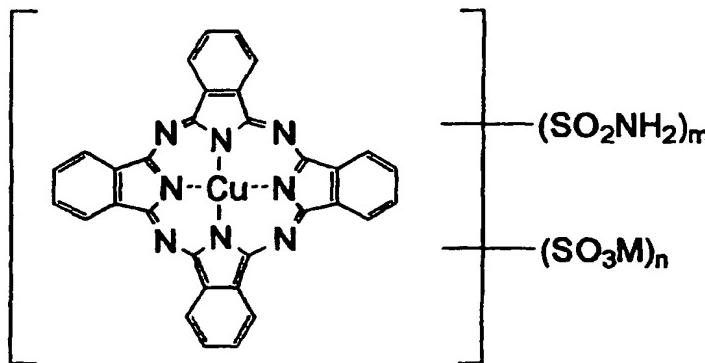
添付公開書類:

- 國際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: CYAN DYE MIXTURE, WATER-BASED CYAN INK COMPOSITION, AND METHOD OF INK-JET RECORDING

(54) 発明の名称: シアン色素混合物、水性シアンインク組成物及びインクジェット記録方法



WO 02/08340 A1

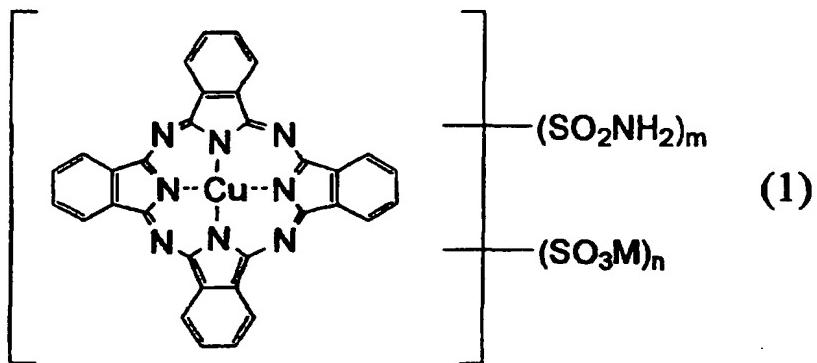
(57) Abstract: A cyan dye mixture; an ink composition containing the mixture; and a method of ink-jet recording with the ink composition. The print obtained by the method is characterized by discoloring or fading little even when allowed to stand in a well ventilated shade or in an ozone gas. The cyan dye mixture comprises compounds which are obtained by chlorosulfonating, as a starting material, copper phthalocyanine or a sulfonated copper phthalocyanine and then aminating the chlorosulfonation product with an aminating agent used in an amount of at least 2.5 mol per mol of the starting material, and which are represented by the following formula (1): (1) wherein M represents a proton, alkali metal ion, alkaline earth metal ion, onium ion of an organic amine, or ammonium ion; m is an integer of 1 to 4; and n is an integer of 0 to 3; provided that m+n is an integer of 1 to 4.

(続葉有)



(57) 要約:

本発明はシアニン色素混合物、それを含むインク組成物、それを使用するインクジット記録方法に関するもので、本発明方法によって得られた印刷物は風通しの良好な日陰放置及びオゾンガス下放置した場合でも印刷物の変退色が少ないという特徴を有する。該シアニン色素混合物は、原料の銅フタロシアニン又はそのスルホン化合物をクロロスルホン化した後アミノ化する際に、原料 1 モルに対して 2.5 モル以上の割合のアミノ化剤を反応させて得られる化合物であり、且つ該化合物は下記式 (1) で表される。



(式中、Mはプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機アミンのオニウムイオンまたはアンモニウムイオンを示す。mは1から4の整数であり、nは0から3の整数であり、かつm+nは1から4の整数である。)

明細書

シアン色素混合物、水性シアンインク組成物及びインクジェット記録方法

技術分野

本発明は、シアン色素混合物、水性シアンインク組成物及びインクジェット記録方法に関する。

背景技術

インクジェットプリンタによる記録方法としてインクの各種吐出方式が開発されているが、いずれもインクの小滴を発生させ、これを種々の被記録材料（紙、フィルム、布帛等）に付着又は染着させ記録を行うものである。インクジェットプリンタによる記録方法は、記録ヘッドと被記録材料とが接触しない為、音の発生がなく静かであり、凹凸面、柔軟物質、壊れやすい製品等、場所を選ばず印字ができるという特長がある。またプリンタの小型化、高速化、カラー化が容易という特長の為、近年急速に普及し、今後も大きな伸長が期待されている。コンピュータのカラーディスプレイ上の画像又は文字情報をインクジェットプリンタにより、カラーで記録するには、一般にはイエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアノ（C）の三原色にブラック（K）を加えた4色のインクによる減法混色で表現される。CRTディスプレイ等のレッド（R）、グリーン（G）、ブルー（B）による加法混色画像をできるだけ忠実に再現するには、使用する色素、中でもYMCのインクに使用される色素にはできるだけYMCそれぞれの標準に近い色相を有し、且つ鮮明であることが望まれる。又、インク組成物は長期の保存に対し安定であり、又プリントした画像の濃度が高く、しかも耐水性、耐光性等の堅牢度に優れている事が求められる。今後、使用分野を拡大すべく、広告等の展示物に活用した場合、光（電灯、蛍光灯、日光等）に暴露される場合が多くなり、特に耐光性の優れたインク組成物が求められる。

その中でシアンインクの多くはC. I. Direct Blue 86又はC. I. Direct Blue 199のようなフタロシアニン色素が使われており、マゼンタやイエローと比べ耐光性は優れている。しかしながら、一般的に使

用されているC. I. Direct Blue 86又はC. I. Direct Blue 199のようなフタロシアニン色素は一般的に光沢紙と呼ばれる加工紙に印刷をして長時間風通しのよい日陰に放置する(以下、自然暴露下と言う)とすぐに変色及び退色が生じる。これらの原因としては空気中のオゾンガスと加工紙に塗工されている無機物及び/又はポリマーとの相互作用により色素の変退色を起こすと考えられるが現在のところ、明確にはわかっていない。そしてその退色度合いはシアンが最も大きく、最も劣るレベルである。以上のことから水性シアンインクはまだ市場の要求を充分に満足する製品を提供するには至っていない。

インクジェットプリンタの用途はOA用小型プリンタから産業用の大型プリンタまで拡大されており、印刷物を外気にさらす機会が増えていることから耐水性及び耐光性等の堅牢性がこれまで以上に求められている。耐水性についてはシリカ、カチオン系ポリマー、アルミナ又はセラミックスなどインク中の色素を吸着し得る無機微粒子をPVA樹脂などとともに紙の表面にコーティングすることにより大幅に改良される。また、耐光性についてはシアンに用いられているフタロシアニン色素は他のマゼンタやイエローと比べ優れており耐光性を向上させる研究はマゼンタやイエローほどなされていない。しかしながら現在用いられているシアンは光沢紙と呼ばれる加工紙に印刷をして自然暴露下及びオゾンガス下に放置すると変色及び退色が生じる。これらを改良すべく現在は印刷後に印刷物にラミネート加工を施し、変退色を押さえるという方法がとられている。しかしこのような方法では時間、簡便さ及び価格的に見ても、大きな難点となる。そこで根本的な改良として自然暴露下及びオゾンガス下での変退色の少ないシアン染料を開発することが重要な課題となっている。

インクジェット記録用水性インクに用いられるシアンの色素の骨格としてはトリフェニルメタン系やフタロシアニン系が代表的である。しかしトリフェニルメタン系色素については色相は良好であるが、耐光性、耐水性は非常に劣る。また光沢紙に印刷後、自然暴露下及びオゾンガス下で生じる変退色も問題である。

現在用いられているフタロシアニン系色素については色相、耐水性そして耐光性は優れているが、光沢紙に印刷後の自然暴露下及びオゾンガス下によって生じ

る変退色が問題である。

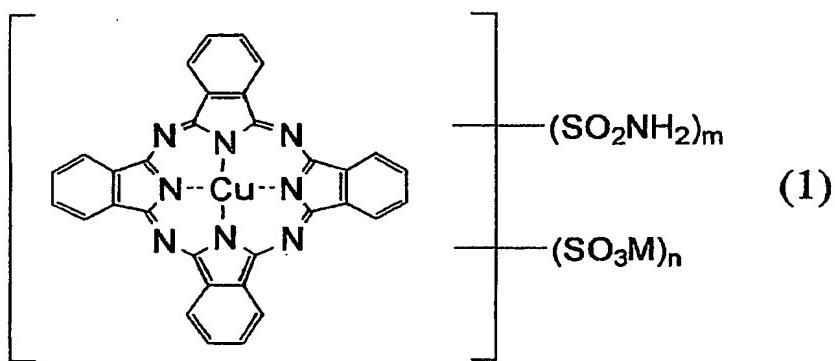
本発明は、インクジェット記録に適する色相と鮮明性を有し、且つ記録物の耐光、耐水性堅牢度が強く、光沢紙に印刷後の自然暴露下及びオゾンガス下の放置で変退色が少ないシアンインク組成物を提供する事を目的とする。

種々の条件で合成されたC. I. Direct Blue 199を試験することにより、光沢紙に印刷後の自然暴露下及びオゾンガス下の放置で変退色が少ないシアン色素混合物及びシアンインク組成物を得るに至り、本発明を完成させた。

発明の開示

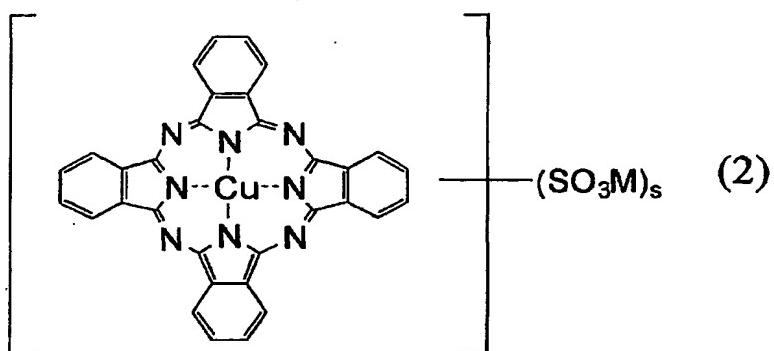
本発明者らは前記したような課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったものである。即ち本発明は、

(1) 銅フタロシアニンをクロロスルホン化した後、アミド化する際に、アミノ化剤を原料銅フタロシアニン1モルに対して2.5モル以上の割合で反応させて得られる化合物であり、且つ該化合物が下記式(1)



(式中、Mはプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機アミンのオニウムイオンまたはアンモニウムイオンを示す。mは1から4の整数であり、nは0から3の整数であり、かつm+nは1から4の整数である。)
で表される化合物の混合物であることを特徴とするシアン色素混合物、

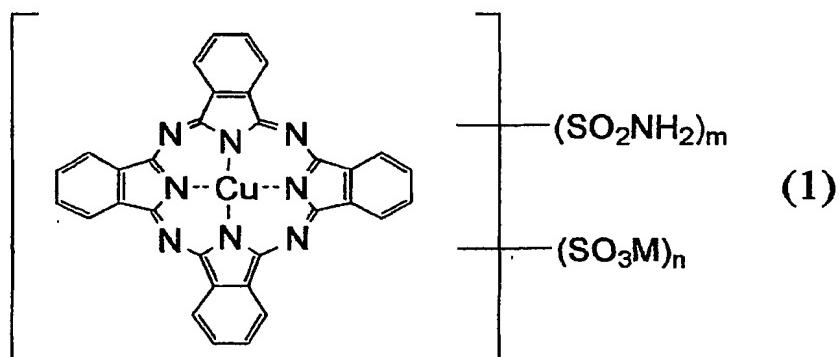
(2) 式 (2)



(式中、Mはプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機アミンのオニウムイオンまたはアンモニウムイオンを示す。sは2から4の整数である。)

で表される化合物に塩素化剤を反応させ、スルホン酸基をクロロスルホン化し、次いで、式(2)の化合物1モルに対して、2.5モル以上の割合のアミノ化剤を反応させて得られることを特徴とする式(1)で表されるシアン色素混合物。

(3) 水中で濃度を0.01g/1に調整したときの分光光度計の吸収カーブにおいて590nmから630nmの間に λ_{max} があり、640nmから670nmの間にはピークを持たない下記式(1)



(式中、Mはプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機アミンのオニウムイオンまたはアンモニウムイオンを示す。mは1から4の整数であり、nは0から3の整数であり、かつm+nは1から4の整数である。)

で表される化合物の混合物であることを特徴とするシアン色素混合物、

(4) N, N-ジメチルホルムアミド中で、吸光度を1から2 A b sに調整したときの分光光度計の吸収カーブにおいて615 nmから640 nmの範囲と655 nmから680 nmの範囲に吸収ピークを有する化合物を含有することを特徴とする上記(1)又は(2)記載のシアン色素混合物、

(5) N, N-ジメチルホルムアミド中で、且つ吸光度を1から2 A b sに調整したときの分光光度計の吸収カーブにおいて615 nmから640 nmの吸収ピークの波長をCとし、655 nmから680 nmの吸収ピークの波長をDとしたときD-Cの値が48 nm以下の化合物を含有することを特徴とする上記(1)又は(2)記載のシアン色素混合物、

(6) フォトダイオードアレイ検出器を有する高速液体クロマトグラフィー(展開溶媒：アセトニトリル／磷酸二水素アンモニウム水溶液)での測定において640 nmから670 nmにλ_{max}を有する成分の面積百分率の総計が検出波長254 nmで全体の50%以下である(1)又は(2)記載のシアン色素混合物、

(7) フォトダイオードアレイ検出器を有する高速液体クロマトグラフィー(展開溶媒：アセトニトリル／磷酸二水素アンモニウム水溶液)での測定において590 nmから630 nmの吸収ピークの吸光度をAとし、640 nmから670 nmの吸収ピークの吸光度をBとしたとき、検出されたすべての成分の吸光度の和をそれぞれΣA、ΣBで表したとき、ΣB/ΣAの値が1以下である(1)又は(2)記載のシアン色素混合物、

(8) フォトダイオードアレイ検出器を有する高速液体クロマトグラフィー(展開溶媒：アセトニトリル／磷酸二水素アンモニウム水溶液)での測定において590 nmから630 nmの間にある吸収ピークの吸光度をAとし、640 nmから670 nmの間にある吸収ピークの吸光度をBとしたとき、B/Aの値が1以下ののみの成分をもつ化合物で構成された(1)又は(2)記載のシアン色素混合物、

(9)(1)乃至(8)のいずれか一項に記載のシアン色素混合物を含有することを特徴とする水性シアンインク組成物、

(10) 上記(1)又は(2)に記載のシアン色素混合物を含む溶液をpH7か

ら 11 の範囲で塩析を行うことにより、分光光度計で 640 nm から 670 nm の間の吸光度を低下させる上記 (1) 又は (2) に記載のシアン色素混合物の精製方法、

(11) 上記 (1) 又は (2) に記載のシアン色素混合物を、水を含有するメタノール、エタノール又は 2-プロパノール中に攪拌懸濁させ、次いで濾別することを特徴とする分光光度計で 640 nm から 670 nm の間の吸光度を低下させる上記 (1) 又は (2) に記載のシアン色素混合物の精製方法、

(12) 上記 (10) 乃至 (11) に記載の方法で精製された (1) 又は (2) に記載のシアン色素混合物を含有することを特徴とする水性シアンインク組成物、

(13) インクジェット記録用である上記 (9) 又は (12) 記載の水性シアンインク組成物、

(14) 上記 (9)、(12) 又は (13) に記載の水性シアンインクを用いて二種類の濃度でインクを調製し、高濃度のインクは 2.5 から 7 重量% で濃度を調整し、低濃度のインクは 0.5 から 2.5 重量% で濃度が調整されてなる水性シアンインク組成物セット、

(15) インク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行なうインクジェット記録方法において、インクとして上記 (9)、(12) 又は (13) のいずれか一項に記載の水性シアンインク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法、

(16) 被記録材が情報伝達用シートである上記 (15) に記載のインクジェット記録方法、

(17) 被記録材が無機物及びポリマーからなる群から選ばれる少なくとも 1 つで表面処理された情報伝達用シートである上記 (15) に記載のインクジェット記録方法、

(18) 被記録材が、シリカ、アルミナ及びセラミックスからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の無機物で表面処理された情報伝達用シートである上記 (15) に記載のインクジェット記録方法、

(19) 被記録材が、親水性ポリマー、アクリル系ポリマー及びポリウレタン系

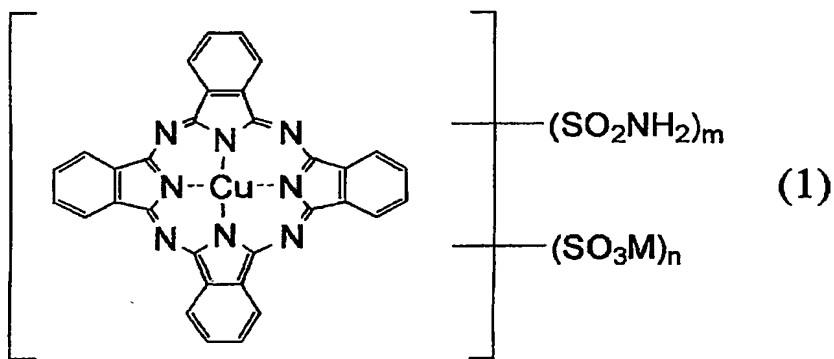
ポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種のポリマーで表面処理された情報伝達用シートである上記(15)に記載のインクジェット記録方法、

(20) 被記録材が、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンからなる群から選ばれる少なくとも1種の親水性ポリマーで表面処理された情報伝達用シートである上記(15)に記載のインクジェット記録方法、

(21) 上記(9)、(12)又は(13)のいずれか一項に記載の水性シアンインク組成物を含有する容器、

(22) 上記(21)に記載の容器を有するインクジェットプリンタ、

(23) 下記式(1)



(式中、Mはプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機アミンのオニウムイオンまたはアンモニウムイオンを示す。mは1から4の整数であり、nは0から3の整数であり、かつm+nは1から4の整数である。)

で表される化合物の混合物であり、かつ、N、N-ジメチルホルムアミド中で、吸光度を1から2A_{abs}に調整したときの分光光度計の吸収カーブにおいて、615nmから640nmの範囲と655nmから680nmの範囲に吸収ピークを有し、更に、615nmから640nmの吸収ピークの波長をCとし、655nmから680nmの吸収ピークの波長をDとしたときD-Cの値が48nm以下の化合物を含有することを特徴とするシアン色素混合物、

に関する。

図面の簡単な説明

図1は実施例7のpH10の塩析ろ液の吸収カーブである。

図2は実施例8のpH7の塩析ろ液の吸収カーブである。

図3は実施例9のpH2の塩析ろ液の吸収カーブである。

図4は実施例10のメタノールろ液の吸収カーブである。

図5は実施例4（実線）及びProject Cyan 1（比較例1, 点線）の水中で濃度を0.01g/lに調整したときの分光光度計の吸収カーブである。

図6は実施例1、4、11で得られた色素混合物のN,N-ジメチルホルムアミド中での吸収カーブである。

図7は比較例1のN,N-ジメチルホルムアミド中での吸収カーブである。

図8は実施例1の色素混合物の高速液体クロマトグラフィーの測定データを示す。

図9は実施例4の色素混合物の高速液体クロマトグラフィーの測定データを示す。

図10は実施例7の色素混合物の高速液体クロマトグラフィーの測定データを示す。

図11はProject Cyan 1（比較例1, アビシア社）の色素の高速液体クロマトグラフィーの測定データを示す。

図12は△λとオゾンガス下に放置後の変退色性(△E)のグラフである。

符号の説明

図1乃至図7において横軸は波長（ナノメータ）を、縦軸は吸光度をそれぞれ示す。又図8乃至図11においてx軸は波長（ナノメータ）を、y軸はmAU（吸光度/1000）を、z軸は時間（分）をそれぞれ示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明を詳細に説明する。

本発明のシアン色素混合物は、銅フタロシアニンのクロロスルホン化物をスル

ホンアミド体にする際に、原料銅フタロシアニン又は原料銅フタロシアニンスルホン化合物1モルに対して、アミノ化剤を2.5モル以上の割合で反応させて得られる前記式(1)で表される化合物又はその塩の混合物を含むことを特徴とする。本発明のシアン色素混合物は、水溶性で、水性インク用のシアン色の色素成分として用いることができる。本発明のシアン色素混合物を用いた水性シアンインク組成物はインクジェット用インク組成物に適している。

本発明のシアン色素混合物は、水溶性で、水性インク用のシアン色の色素成分として用いることができる。そして、本発明のシアン色素混合物を使用することにより、自然暴露下及びオゾンガス下に放置しても変退色の少ないシアンインク組成物を提供することができる。本発明のシアン色素混合物を用いた水性シアンインク組成物はインクジェット用インク組成物に適している。

該シアン色素混合物は公知のシアン化合物(C. I. Direct Blue 86、C. I. Direct Blue 87、C. I. Acid Blue 9等)との混合物としても使用しうるが、本発明のシアン色素混合物を単独で使用する方が好ましい。

本発明のシアン色素混合物は、例えば銅フタロシアニン(顔料)又は銅フタロシアニンスルホン化合物をクロロスルホン酸等でクロロスルホン化し、次いで原料銅フタロシアニン(顔料)又は原料銅フタロシアニンスルホン化合物1モルに対して2.5モル以上の割合のアミノ化剤と反応させることにより得られる。銅フタロシアニン(顔料)を原料とする場合、銅フタロシアニン(顔料)をスルホン化し、これをクロロスルホン体に変え、さらに所定量のアミノ化剤と反応させることによっても得られる。以下、これらの方法について詳細に述べる。

例えば銅フタロシアニン(顔料)のクロロスルホン酸でのクロロスルホン化は通常クロロスルホン酸中で行われる。この際のクロロスルホン酸の使用量は銅フタロシアニン(顔料)に対し重量比で3~15倍量が好ましく、より好ましくは5~10倍量である。また、15倍量以上使用してもクロロスルホン化には特に問題とはならないが工業的に不利であり、3倍量以下では銅フタロシアニンが溶解不良となり攪拌不良または異常反応が発生するおそれがある。反応温度は通常80~140℃好ましくは120~140℃である。また反応時間は反応温度に

より変わるが通常30分～10時間、好ましくは1～6時間である。

反応終了後、反応液を氷水中にあけ、濾過することにより銅フタロシアニンのクロロスルホン化物のウェットケーキが得られる。このようにして得られた銅フタロシアニンクロロスルホン化物のクロロスルホン基の置換数は1～4個であり、また置換位置も複数考えられることからクロロスルホン化されて得られる化合物は多種の化合物の混合物として存在する。

また、式(2)で示される銅フタロシアニンスルホン化合物をクロロスルホン酸等でクロロスルホン化する場合は、例えば一般的に銅フタロシアニンスルホン酸化合物として知られているC. I. Direct Blue 86又はC. I. Direct Blue 87を重量比で3～15倍量のクロロスルホン酸中、より好ましくは5～10倍量のクロロスルホン酸中で、反応温度は通常30～140℃好ましくは50～120℃で反応させ、クロロスルホン化物を得ることができる。反応時間は反応温度により変わるが通常30分～10時間、好ましくは1～6時間である。

次いでこうして得られた銅フタロシアニンクロロスルホン化物にアミノ化剤を用いて反応させ、前記式(1)で表される化合物を得る。反応させるアミノ化剤の量は原料化合物とのモル比で2.5モル以上である。反応に用いるアミノ化剤としては例えば、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム等のアンモニウム塩好ましくは無機酸のアンモニウム塩、尿素、アンモニア水、アンモニアガス等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

またこうして得られた化合物は酸析又は塩析後、濾過等により分離することができる。

塩析は例えば中性～アルカリ性好ましくはpH7～11程度の範囲で塩析を行うことにより、変退色を促進する副生成物を除去することができる。塩析の際の温度は特に限定されないが、通常40～80℃、好ましくは50℃～70℃に加熱後、食塩等を加えて塩析するのが好ましい。

また、分離した化合物は必要に応じて、脱塩等の方法により精製して無機塩含量を低下させることができる。脱塩を炭素数1～4の低級アルコール好ましくは炭素数1～3のアルコール、更に好ましくはメタノール、エタノール又は2-ブ

ロパノールを用いて行う場合、脱塩と共に変退色を促進する副生成物も除去されることから、より好ましいシアン色素混合物を得ることができる。アルコールでの脱塩の際は、使用するアルコールの沸点近くまで加熱後、冷却して脱塩するのが好ましい。

上記の方法で合成される化合物は、通常 SO_3M を有しない化合物（式（1）における $n = 0$ の化合物）として、又は SO_3M を有する化合物と有しない化合物の混合物として得られる。 SO_3M を有する化合物の場合、遊離酸の形あるいはその塩の形で得られる。遊離酸とするには、例えば酸析すればよい。また、塩にするには、塩析するか、塩析によって所望の塩が得られないときは、例えば遊離酸にしたものに所望の有機又は無機の塩基を添加する通常の塩交換法を利用すればよい。

前記式（1）の化合物において、Mはプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機アミンのオニウムイオンまたはアンモニウムイオンを示す。 m は1から4の整数であり、 $m+n$ は1から4の整数であり、 n は0から3の整数であり、 n は0でない方が好ましい。Mのアルカリ金属イオンにおけるアルカリ金属としては、例えばナトリウム、カリウム、リチウム等が挙げられる。アルカリ土類金属イオンにおけるアルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウム等が挙げられる。有機アミンとして、アルキルアミンとしては、例えばメチルアミン、エチルアミン等の炭素数1～4の低級アルキルアミンが挙げられる。アルカノールアミンとしては、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のモノ、ジ又はトリ（炭素数1～4の低級アルカノール）アミンが挙げられる。好ましいMとしては、例えばプロトン、アンモニウムイオンやナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等のアルカリ金属イオン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のアルカノールアミン、好ましくはモノ、ジ又はトリ（炭素数1～4の低級アルカノール）アミンのオニウムイオン等が挙げられる。しかしイオンの形は上記に述べたものに限定されるものではない。

尚、銅フタロシアニンクロロスルホン化物を得るに当たり、まず、銅フタロシアニンを発煙硫酸中で加熱しながら反応させスルホン酸基を導入し、式（2）で表される銅フタロシアニンスルホン化合物とし、次いでスルホン酸基に塩素化剤、例えば塩化チオニル、オキシ塩化リン、五塩化リン、クロロスルホン酸等を反応させ、クロロスルホン基に置換させる方法も採用しうる。

本発明の水性インク組成物は本発明のシアン色素混合物（色素成分）を用い、水を媒体として調製されるが、この水性インク組成物をインクジェット記録用プリンタで使用する場合、色素成分に含まれる金属陽イオンの塩化物、硫酸塩等の無機物の含有量は少ないものを用いるのが好ましく、その含有量の目安は、シアニン色素混合物中で塩化ナトリウムと硫酸ナトリウムの総含量として5重量%以下、好ましくは3重量%以下、更に好ましくは1重量%以下であり、インク組成物中に1重量%以下である。無機物の少ない本発明の色素成分を製造するには、例えば逆浸透膜による通常の方法又は本発明の色素成分の乾燥品あるいはウェットケーキをメタノール及び水の混合溶媒中で攪拌し、濾過、乾燥する等の方法で脱塩処理すればよい。

無機物の除去は逆浸透膜による方法より、色素成分の乾燥品あるいはウェットケーキをアルコールを用いた脱塩、具体的には水と混和性のある炭素数1～4の低級アルコール、好ましくは炭素数1～3のアルコール、具体的には例えばメタノール、エタノール又は2-プロパノール及び水の混合溶媒中で攪拌し、濾過、乾燥する等の方法のほうが有利である。その理由として変色及び退色に悪影響を及ぼす分光光度計の吸収カーブにおいて640 nmから670 nmに吸収ピークをもつ化合物がアルコール及び水の混合溶媒中にとけ込み、濾過によって640 nmから670 nmに吸収ピークを有する副生成物を取り除くことができるという精製効果もあるためである。

上記のようにして得られた本発明のシアン色素混合物は、水中で濃度を0.01 g／1に調整したときの分光光度計の吸収カーブにおいて590 nmから630 nmの間に λ_{max} があり、640 nmから670 nmの間にはピークを実質的に持たない色素混合物であることを特徴とする。

また、本発明のシアン色素混合物は、N,N-ジメチルホルムアミド中で、吸

光度を1から2 A b sに調整したときの分光光度計の吸収カーブにおいて615 nmから640 nmの範囲と655 nmから680 nmの範囲に吸収ピークを有する化合物を含有する。更に615 nmから640 nmの吸収ピークの波長をCとし、655 nmから680 nmの吸収ピークの波長をDとしたときD-C（以後△入と表記）の値が50 nm以下、好ましくは48 nm以下になるシアン色素化合物を含有する。

更に、本発明のシアン色素混合物は、フォトダイオードアレイ検出器を有する高速液体クロマトグラフィー(展開溶媒：アセトニトリル／磷酸二水素アンモニウム水溶液)で測定した場合、640 nmから670 nmにλ_{max}を有する成分の面積百分率の総計が検出波長254 nmで全体の50%以下、好ましくは20%以下である色素混合物であって、590 nmから630 nmの吸収ピークの吸光度をAとし、640 nmから670 nmの吸収ピークの吸光度をBとしたとき、検出されたすべての成分の吸光度の和をそれぞれΣA、ΣBで表したとき、ΣB/ΣAの値が1以下である。好ましくはB/Aの値が1以下ののみの成分をもつシアン色素化合物でシアン色素混合物が構成されている。

本発明の水性インク組成物は水を媒体として調製される。

本発明のインク組成物中に前記式(1)の化合物の混合物は、好ましくは0.1～20重量%、より好ましくは0.1～10重量%、更に好ましくは0.5～7重量%含有される。本発明の水性インク組成物にはさらに水溶性有機溶剤やインク調製剤を含有していても良い。水溶性有機溶剤の含有量は0～30重量%好ましくは10～30重量%用い、インク調製剤は0～5重量%好ましくは0～2重量%用いるのが良い。残部は水である。

また近年印刷物の解像度をあげる目的のためインクジェットプリンタでは、シアンインクは高濃度のインクと低濃度のインクの2種類が設定されている。本発明のインク組成物中に前記式(1)の化合物の混合物は、高濃度のインクでは好ましくは2.5～7重量%より好ましくは2.5～5重量%含有される。また低濃度のインクでは好ましくは0.5～2.5重量%より好ましくは0.5～1.5重量%含有される。

本発明のインク組成物は、蒸留水及びイオン交換水等の不純物を除去した水に、

式（1）の化合物の混合物及び必要により下記水溶性（又は溶解性を示す）有機溶剤、インク調製剤等を添加混合することにより調製される。また、水と下記水溶性有機溶剤、インク調製剤等との混合物に式（1）の化合物の混合物を添加、溶解してもよい。また必要ならインク組成物を得た後で濾過を行い、夾雑物を除去してもよい。

使用し得る水溶性有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール等のC₁～C₄アルカノール、N,N-ジメチルホルムアミド又はN,N-ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド、好ましくはN,N-ジ(C₁～C₄)アルキル(C₁～C₃)脂肪族カルボン酸アミド、ε-カプロラクタム、N-メチルピロリジン-2-オン等のラクタム類好ましくは5～6員環ラクタム、尿素、1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-オン又は1,3-ジメチルヘキサヒドロピリミド-2-オン等の環式尿素、アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-4-オン等のケトン又はケトアルコール、好ましくはヒドロキシ基で置換されていてもよい(C₁～C₄)アルキル(C₁～C₄)アルキルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の5～6員環の環状エーテル、エチレングリコール、1,2-又は1,3-プロピレングリコール、1,2-又は1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、チオジグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のC₂～C₆アルキレン単位を有するモノー、オリゴー又はポリアルキレングリコール又はチオグリコール、グリセリン、ヘキサン-1,2,6-トリオール等のポリオール(トリオール)、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールのモノC₁～C₄アルキルエーテル、γ-ブチロラクトン又はジメチルスルホキシド等があげられる。これらの水溶性有機溶剤は2種以上併用しても良い。

有利な水溶性有機溶剤としては、N-メチルピロリジン-2-オン、尿素、グ

リセリン、C₂～C₆アルキレン単位を有するモノ、ジ又はトリアルキレングリコール、好ましくはモノ、ジ又はトリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、特に、N-メチルピロリジン-2-オノン、尿素、グリセリン、ジエチレングリコール、ジメチルスルホキシドの使用が好ましい。

インク調製剤としては、例えば防腐防黴剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性高分子化合物、染料溶解剤、界面活性剤などがあげられる。

防腐防黴剤としては、例えばデヒドロ酢酸ソーダ、ソルビン酸ソーダ、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム等があげられる。

本発明のインク組成物のpHは6～11程度が好ましい。pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさずに、インクのpHを6～11の範囲に制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。使用しうるpH調整剤の例としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属元素の水酸化物、水酸化アンモニウム、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などが挙げられる。

キレート試薬としては、例えばエチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウムなどがあげられる。

防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグルコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライド、四硝酸ペンタエリスリトル、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライドなどがあげられる。水溶性高分子化合物としては、例えばポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリアミン、ポリイミン等があげられる。水溶性紫外線吸収剤としては、例えばスルホン化したベンゾフェノン、スルホン化したベンゾトリアゾール等があげられる。染料溶解剤としては、例えばε-カプロラクタム、エチレンカーボネート、尿素等があげられる。界面活性剤としては、例えばアニオン系、カチオン系、ノニオン

系等の公知の界面活性剤があげられる。

本発明のインクジェット記録方法における被記録材としては、例えば紙、フィルム等の情報伝達用シート、繊維及び皮革等が挙げられる。情報伝達用シートについては、表面処理されたもの、具体的にはこれらの基材にインク受容層を設けたものが好ましい。インク受容層は、シリカ、アルミナやセラミックス等のインク中の色素を吸着し得る無機微粒子をポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン等の親水性ポリマーと共に上記基材表面に塗工することにより設けられる。このようなインク受容層を設けたものは通常インクジェット専用紙（フィルム）や光沢紙（フィルム）と呼ばれ、例えばピクトリコ（旭硝子社製）、カラーBJペーパー、カラーBJフォトフィルムシート、プロフェッショナルフォトペーパー、フォト光沢フィルム（いずれもキャノン社製）、カラーイメージジェット用紙（シャープ社製）、スーパーファイン専用光沢フィルム、PM写真用紙（いずれもセイコーホーリン社製）、ピクタファイン（日立マクセル社製）等の商品名で市販されている。

本発明の水性インク組成物は水への溶解性が高く貯蔵中沈殿が生じない。また本発明の水性インク組成物をインクジェットプリンタにおいて使用する場合、噴射ノズルの目詰まりを生ずることがなく、比較的長い時間（一定の再循環下における使用または断続的に中間的遮断下での使用）においても本発明の水性インク組成物は物理的性質の変化を生じない。

本発明の容器は上記の水性シアンインク組成物を含有する。また、本発明のインクジェットプリンタは、この水性シアンインク組成物を含有する本発明の容器がインクタンク部分にセットされたものである。

本発明の水性インク組成物は、鮮明で、JNC（社団法人 日本印刷産業機械工業）の標準シアン色に近似した理想に近いシアン色であり、他のマゼンタ、イエローのインクと共に用いる事で、広い可視領域の色調を色出しする事ができる。また、光沢紙に印刷後の自然暴露下及びオゾンガス下の放置で変退色の少ないシアンインク組成物を得ることができる。

実施例

以下に本発明を更に実施例により具体的に説明する。尚、本文中「部」及び「%」とあるのは、特別の記載のない限り質量基準である。

実施例 1

(1) クロロスルホン酸 46.0 部中に攪拌しながら 70℃以下で銅フタロシアニン(顔料) 5.76 部を徐々に仕込み、140℃にて4時間反応を行った。反応後、冷却し、得られた反応液を氷水 200 部中に注加し残存するクロロスルホン酸を分解させた。析出している結晶を濾過し、氷水 67 部で洗浄し、ウェットケーキ 44.7 部を得た。

(2) 氷水 130 部中に、(1) で得られたウェットケーキ 42.8 部 (0.01 mol 1 分) を添加し、5~10℃で 30 分攪拌した。5~10℃を保持したまままで、塩化アンモニウム 1.47 部 (銅フタロシアニン(顔料) 0.01 mol 1 に対して 0.0275 mol 1 分) を添加し、10%苛性ソーダ溶液で pH 10~10.5 に調整した。3 時間このままの条件で反応し、さらに pH 10~10.5 を保持しながら、25℃で 1 時間、60℃で 1 時間反応を行った。反応液を濾過し、水不溶性の不純物等を濾別し、濾液(反応液) 360 部を得た。この濾液(反応液)を 60℃、10%塩酸で pH 7.0 に調整し食塩 72 部を徐々に加えた。30 分攪拌した後、析出した結晶を濾別し、ウェットケーキ 44.1 部を得た。

(3) メタノール 200 部中に攪拌しながら、(2) のウェットケーキ 44.1 部を添加し 60~65℃にて、1 時間攪拌した。冷却後、結晶を濾別しメタノール 50 部で洗浄し、ウェットケーキ 29.4 部を得た。再度ウェットケーキをメタノール 150 部に添加し、得られたウェットケーキ (20.5 部) を乾燥し、本発明のシアン色素混合物 7.3 部 ($\text{NaCl} = 2.6\%$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.1\%$) を得た。

実施例 2

実施例 1 と同様にして 140℃でクロロスルホン化を行い、ウェットケーキ 43.7 部を得た。これと塩化アンモニウム 1.77 部 (銅フタロシアニン 0.01 mol 1 に対して 0.033 mol 1 分) を実施例 1 と同様に反応し、同じく同様な精製を行い、本発明のシアン色素混合物 7.1 部 ($\text{NaCl} = 2.0\%$, N

$\text{a}_2\text{SO}_4 = 0.1\%$ ）を得た。

実施例 3

実施例 1 と同様にして 130°C でクロロスルホン化を行い、ウェットケーキ 45.0 部を得た。これと塩化アンモニウム 1.47 部（銅フタロシアニン 0.01 mol に対して 0.0275 mol 1 分）を実施例 1 と同様に反応し、同じく同様な精製を行い。本発明のシアン色素混合物 7.0 部 ($\text{NaCl} = 1.3\%$ 、 $\text{a}_2\text{SO}_4 = 0.1\%$) を得た。

実施例 4

(1) クロロスルホン酸 68.8 部中に攪拌しながら 70°C 以下で銅フタロシアニン（顔料）8.6 部を徐々に仕込み、 140°C にて 4 時間反応を行った。反応後、冷却し、得られた反応液を氷水 300 部中に注加しクロロスルホン酸を分解させた。析出している結晶を濾過し、氷水 100 部で洗浄し、ウェットケーキ 62.9 部を得た。

(2) 氷水 100 部中に、(1) で得られたウェットケーキ 31.5 (0.075 mol 1 分) 部を添加し、 $5 \sim 10^{\circ}\text{C}$ で 30 分攪拌した。 $5 \sim 10^{\circ}\text{C}$ を保持したままで、28% アンモニア水 44.9 部（銅フタロシアニン 0.01 mol に対して 0.986 mol 1 分）を添加し、pH を $10.0 \sim 10.5$ に保ち、3 時間反応を行った。次いで、pH $10 \sim 10.5$ を保持したままで、 25°C で 1 時間、 60°C で 1 時間反応を行った。反応液を濾過し、水不溶性の不純物等を濾別し、濾液（反応液）270 部を得た。この濾液（反応液）を 60°C 、10% 塩酸で pH 7.0 に調整し、食塩 54 部を徐々に加えた。30 分攪拌した後、析出した結晶を濾別し、ウェットケーキ 36.8 部を得た。再度、ウェットケーキ 36.8 部を水に溶解させ、全量を 200 ml に調整し、塩析を行った。 60°C に加熱し、食塩 40 部を徐々に添加し、析出した結晶を濾別し、ウェットケーキ 39.1 部を得た。

(3) メタノール 156 部中に攪拌しながら、(2) のウェットケーキ 39.1 部を添加し、 $60 \sim 65^{\circ}\text{C}$ にて、1 時間攪拌した。冷却後、結晶を濾別し、メタノール 50 部で洗浄し、ウェットケーキ 22.4 部を得た。再度、ウェットケーキをメタノール 110 部に添加し、 $60 \sim 65^{\circ}\text{C}$ にて 1 時間攪拌した。冷却後、

結晶を濾過し、メタノール50部で洗浄し、得られたウェットケーキ（14.8部）を乾燥し、本発明のシアン色素混合物5.5部（NaCl=0.8%、Na₂SO₄=0.1%）を得た。

実施例5

(1) クロロスルホン酸68.8部中に攪拌しながら70℃以下で銅フタロシアニン（顔料）8.6部を徐々に仕込み、140℃にて4時間反応を行った。反応後、冷却し、得られた反応液を氷水300部中に注加しクロロスルホン酸を分解させた。析出している結晶を濾過し、漏斗にウェットケーキを入れたままの状態で25℃、5時間放置した。ウェットケーキ63.7部を得た。

(2) 氷水75部中に、(1)で得られたウェットケーキ31.8部(0.0075mol分)を添加し、5~10℃で30分攪拌した。5~10℃を保持したままで、28%アンモニア水50.1(銅フタロシアニン0.01molに対して1.100mol分)を徐々に添加し、pHを10.0~10.5に保ち、3時間反応を行った。次いで、pH10~10.5を保持したままで、25℃で1時間、60℃で1時間反応を行った。反応液を濾過し、水不溶性の不純物等を濾別し、濾液（反応液）250部を得た。この濾液（反応液）を60℃、10%塩酸でpH7.0に調整し、食塩50部を徐々に加えた。30分攪拌した後、析出した結晶を濾別し、ウェットケーキを得た。再度、得られたウェットケーキを水に溶解させ、全量を200mlに調整し、60℃に加熱し、食塩40部を徐々に添加し、塩析を行った。析出した結晶を濾別し、ウェットケーキ26.8部を得た。

(3) メタノール134部中に攪拌しながら、(2)のウェットケーキ26.8部を添加し、60~65℃にて、1時間攪拌した。冷却後、結晶を濾別し、メタノール50部で洗浄し、ウェットケーキ18.7部を得た。再度、ウェットケーキをメタノール67部に添加し、60~65℃にて1時間攪拌した。冷却後、結晶を濾過し、メタノール50部で洗浄し、得られたウェットケーキ(6.9部)を乾燥し、本発明のシアン色素混合物5.4部（NaCl=0.2%、Na₂SO₄=0.1%）を得た。

実施例6

(1) 氷水 75 部中に、実施例 5-(1) で得られたウェットケーキ 31.8 部 (0.0075 mol 1 分) を添加し、5~10℃で 30 分攪拌した。これに塩化アンモニウム 4.0 部 (銅フタロシアニン 0.01 mol 1 に対して 0.100 mol 1 分) 加え、5~10℃を保持したままで、10%苛性ソーダ水溶液を添加し、pH を 10.0~10.5 に保ち、3 時間反応を行った。次いで、pH 10~10.5 を保持したままで、25℃で 1 時間、60℃で 1 時間反応を行った。反応液を濾過し、水不溶性の不純物等を濾別し、濾液(反応液) 250 部を得た。この濾液(反応液) を 60℃、10% 塩酸で pH 7.0 に調整し、食塩 50 部を徐々に加えた。30 分攪拌した後、析出した結晶を濾別し、ウェットケーキを得た。得られたウェットケーキを再度、水に溶解させた。この時液量を 250 ml に調整した。60℃に加熱し、食塩 50 部を徐々に添加した。30 分攪拌した後、析出した結晶を濾別し、ウェットケーキ 27.3 部を得た。

(2) メタノール 137 部中に攪拌しながら、(1) のウェットケーキ 27.3 部を添加し、60~65℃にて、1 時間攪拌した。冷却後、結晶をろ別し、メタノール 50 部で洗浄し、ウェットケーキ 15.7 部を得た。再度、ウェットケーキをメタノール 65 部に添加し、60~65℃にて 1 時間攪拌した。冷却後、結晶を濾過し、メタノール 50 部で洗浄し、得られたウェットケーキ (8.3 部) を乾燥し、本発明のシアン色素混合物 5.2 部 ($\text{NaCl} = 0.1\%$, $\text{Na}_2\text{S} = 0.1\%$) を得た。

実施例 7

(1) クロロスルホン酸 207.4 部中に攪拌しながら 70℃以下で銅フタロシアニン(顔料) 25.9 部を徐々に仕込み、140℃にて 4 時間反応を行った。反応後、冷却し得られた反応液を氷水 500 部中に注加しクロロスルホン酸を分解させた。析出している結晶を濾過し、漏斗にウェットケーキを入れたままの状態で 25℃、5 時間放置した。ウェットケーキ 198.4 部を得た。

(2) 氷水 300 部中に、(1) で得られたウェットケーキ 198.4 部 (0.045 mol 1 分) を添加し、5~10℃で 30 分攪拌した。これに塩化アンモニウム 24.1 部 (銅フタロシアニン 0.01 mol 1 に対して 0.100 mol 1 分) 加え、5~10℃を保持したままで、10%苛性ソーダ水溶液を添加し、p

Hを10.0～10.5に保ち、3時間反応を行った。次いで、pH10～10.5を保持したままで、25℃で1時間、60℃で1時間反応を行った。反応液を濾過し、水不溶性の不純物等を濾別し、濾液（反応液）1058部を得た。

(3) この濾液（反応液）176部を60℃、pH10.0に調整し、食塩36部を徐々に加えた。30分攪拌した後、析出した結晶を濾過し、20%食塩水50部で洗浄し、ウェットケーキ25.5部を得た。得られたウェットケーキを再度、水に溶解させた。この時液量を180ml、pHを10.0に調整した。60℃に加熱し、食塩36部を徐々に添加した。30分攪拌した後、析出した結晶を濾過し、20%食塩水で洗浄し、ウェットケーキ20.0部を得た。

(4) イオン交換水100部に得られたウェットケーキ20.0部を溶解させ、pHを7.0に調整した。RO膜処理装置（ミリポア社製）で脱塩を行ない、4.4%水溶液103.8部を得た。この水溶液103.8部を60℃のオーブンで乾燥させることにより、本発明のシアニン色素混合物4.6部（NaCl=1.6%、Na₂SO₄=0.1%）を得た。

実施例8

(1) 実施例7-(2)の反応混合物176部を60℃、10%塩酸でpH7.0に調整し、食塩36部を徐々に加えた。30分攪拌した後、析出した結晶を濾過し、20%食塩水50部で洗浄し、ウェットケーキ28.9部を得た。得られたウェットケーキを再度、水に溶解させた。この時液量を180ml、pHを7.0に調整した。60℃に加熱し、食塩36部を徐々に添加した。30分攪拌した後、析出した結晶を濾過し、20%食塩水で洗浄し、ウェットケーキ25.3部を得た。

(2) イオン交換水100部に得られたウェットケーキ25.3部を溶解させ、pHを7.0に調整した。RO膜処理装置（ミリポア社製）で脱塩を行ない、4.3%水溶液116.0部を得た。この水溶液116.0部を60℃のオーブンで乾燥させることにより、本発明のシアニン色素混合物5.0部（NaCl=1.2%、Na₂SO₄=0.1%）を得た。

実施例9

(1) 実施例7-(2)の濾液（反応液）352部を60℃、10%塩酸でp

H₂Oに調整し、食塩72部を徐々に加えた。30分攪拌した後、析出した結晶を濾過し、20%食塩水100部で洗浄し、ウェットケーキ106.0部を得た。得られたウェットケーキを再度、水に溶解させた。この時液量を360ml、pHを2.0に調整した。60℃に加熱し、食塩72部を徐々に添加した。30分攪拌した後、析出した結晶を濾過し、20%食塩水で洗浄し、ウェットケーキ89.0部を得た。

(2) イオン交換水100部に得られたウェットケーキ44.5部を溶解させ、pHを7.0に調整した。RO膜処理装置(ミリポア社製)で脱塩を行ない、4.4%水溶液111.3部を得た。この水溶液111.3部を60℃のオープンで乾燥させることにより、本発明のシアン色素混合物4.9部(NaCl=0.6%、Na₂SO₄=0.1%)を得た。

実施例10

(1) 実施例9-(1)のウェットケーキ44.5部をメタノール180部に添加し、60~65℃にて、1時間攪拌した。冷却後、結晶を濾別し、メタノール50部で洗浄し、ウェットケーキ30.0部を得た。再度、得られたウェットケーキをメタノール150部に添加し、60~65℃にて1時間攪拌した。冷却後、結晶を濾過し、メタノール50部で洗浄し、得られたウェットケーキ(19.8部)を乾燥し、本発明のシアン色素混合物6.1部(NaCl=0.5%、Na₂SO₄=0.1%)を得た。

実施例11

(1) クロロスルホン酸500部中に攪拌しながら70℃以下で銅フタロシアニン(顔料)62.5部を徐々に仕込み、140℃にて4時間反応を行った。反応後、冷却し得られた反応液を氷水2500部中に注加しクロロスルホン酸を分解させた。析出している結晶を濾過し、ウェットケーキ617.3部(0.11mol)を得た。

(2) 氷水700部中に、(1)で得られたウェットケーキ617.3部を添加し、5~10℃で30分攪拌した。5~10℃を保持したままで、28%アンモニア水54.8部(銅フタロシアニン0.01molに対して0.821mol)を徐々に添加し、pHを10.0~10.5に保ち、3時間反応を行った。

次いで、pH 10～10.5を保持したままで、25℃で1時間、60℃で1時間反応を行った。反応液を濾過し、水不溶性の不純物等を濾別し、濾液（反応液）1800部を得た。この濾液（反応液）を60℃に加熱し、48%苛性ソーダでpH 10.0に調整し、食塩400部を徐々に加えた。30分攪拌した後、析出した結晶を濾別し、ウェットケーキ421.4部を得た。

(3) イオン交換水1600部に得られたウェットケーキ421.4部を溶解させ、RO膜処理装置（帝人社製）で脱塩を行ない、10%水溶液736.4部を得た。この水溶液736.4部を60℃のオーブンで乾燥させることにより、本発明のシアン色素混合物73.6部（NaCl=0.5%、Na₂SO₄=0.1%）を得た。

比較例 3

実施例1と同様にして140℃でクロロスルホン化を行い、ウェットケーキ42.8部を得た。これと塩化アンモニウム1.18部（銅フタロシアニン（顔料）0.01molに対して0.0022mol分）を実施例1と同様に反応し、同じく同様な精製を行い、比較用のシアン色素混合物7.1部（NaCl=2.0%、Na₂SO₄=0.1%）を得た。

比較例 4

実施例1と同様にして130℃でクロロスルホン化を行い、ウェットケーキ46.0部を得た。これと塩化アンモニウム1.18部（銅フタロシアニン0.01molに対して0.022mol分）を実施例1と同様に反応し、同じく同様な精製を行い。比較用のシアン色素混合物7.2部（NaCl=2.0%、Na₂SO₄=0.1%）を得た。

比較例 5

実施例1と同様にして120℃でクロロスルホン化を行い、ウェットケーキ44.0部を得た。これと塩化アンモニウム0.88部（0.0165mol分）を実施例1と同様に反応し、同じく同様な精製を行い。比較用のシアン色素混合物7.2部（NaCl=2.5%、Na₂SO₄=0.1%）を得た。

実施例7から10は化合物の精製方法をいろいろ変えて合成したものである。

これらの精製法で得られたろ液、即ち、pH 10、7及び2で塩析し、本発明

のシアン色素混合物を濾過分離後のろ液及びメタノールを用いて脱塩し、本発明のシアン色素混合物の結晶を濾過分離した後のろ液の分光光度計の吸収カーブ（水中）を図1（実施例7のpH10の塩析ろ液）、図2（実施例8のpH7の塩析ろ液）、図3（実施例9のpH2の塩析ろ液）、図4（実施例10のメタノールろ液）に示す。

このろ液の分光光度計の吸収カーブ（水中）には、変退色に悪影響を与えると考えられる副生成物の640 nmから670 nmの吸収ピークが存在する（図1：実施例7のpH10の塩析ろ液、図2：実施例8のpH7の塩析ろ液、図4実施例10のメタノールろ液）。このことから、中性～アルカリ性の水溶液（pH 6～12、好ましくはpH7～11、例えば上記pH7又は10）での塩析又はメタノールを用いた脱塩により、変退色に悪影響を与えると考えられる640 nmから670 nmに吸収ピークを有する副生成物を除去できることがわかる。

実施例4で得られた本発明のシアン色素混合物及びProject Cyan 1（比較例1）をそれぞれ水中濃度0.01 g／lに調整したときの分光光度計の吸収カーブを図5に示す。

図5から明らかなように実施例4で得られたものは590 nmから630 nmの間にλ_{max}があり、640 nmから670 nmの間にはピークを持たない。一方、Project Cyan 1（比較例1）は640 nmから670 nmの間にピークを有している。即ち、本発明のシアン色素混合物は水中での分光光度計の吸収カーブで590 nmから630 nmの間にλ_{max}があり、640 nmから670 nmの間にはピークを持たない色素混合物であることを特徴とする。

次に、実施例1、4、11で得られた本発明のシアン色素混合物の分光光度計の吸収カーブ（N,N-ジメチルホルムアミド中で、吸光度を1から2Absに調整したときのもの）を図6に示す。一方比較例1としてProject Cyan 1（比較例1）の同条件での分光光度計の吸収カーブを図7に示す。

図6及び図7を比較すると、実施例1、4、11の化合物は615 nm～640 nmと655 nm～680 nmにふたつの吸収ピークが確認されるが、比較例1のProject Cyan 1（比較例1）は615 nm～640 nmの吸収は非常に小さく、655 nm～680 nmに大きな吸収を示している。

更に、実施例1、4、7で得られた本発明のシアン色素混合物及びProject Cyan 1（比較例1）の高速液体クロマトグラフィーでの測定データを図8（実施例1）、図9（実施例4）、図10（実施例7）、図11（比較例1、Project Cyan 1）に示す。

上記高速液体クロマトグラフィーでの測定はフォトダイオードアレイ検出器を有するヒューレットパッカード社製1100シリーズを使用し、溶媒にアセトニトリル／磷酸二水素アンモニウム水溶液を用い、グラジェント条件で検出波長200～900 nmにて測定した。

実施例1、4、7で得られたものは640 nmから670 nmに λ_{max} を有する成分の面積百分率の総計が検出波長254 nmで全体の20%以下であつて、590 nmから630 nmの吸収ピークの吸光度をAとし、640 nmから670 nmの吸収ピークの吸光度をBとしたとき、検出されたすべての成分の吸光度の和をそれぞれ ΣA 、 ΣB で表したとき、 $\Sigma B / \Sigma A$ の値が1以下であり、更に実施例1、4で得られたものはB/Aの値が1以下ののみの成分で構成されている。一方Project Cyan 1（比較例1）は640 nmから670 nmに λ_{max} を有する成分の面積百分率の総計が50%以上であり、 $\Sigma B / \Sigma A$ の値も1以上である。

(A) インクの調製

下記表1に記載の各成分を混合溶解し、0.45 μmのメンブランフィルター（アドバンテック社製）でろ過することによりインクジェット用水性インク組成物を得た。尚、水はイオン交換水を使用した。又、インク組成物のpHがpH=7～10、総量が100部になるように水、水酸化アンモニウムを加えた。

表1

上記各実施例で得られた色素混合物 (脱塩処理した物を使用)	0.5～7.0部
水+水酸化アンモニウム	74.0～80.5部
グリセリン	5.0部

尿素	5. 0部
N-メチル-2-ピロリドン	4. 0部
I P A	3. 0部
ブチルカルビトール	2. 0部
計	100. 0部

比較例のシアンインクは各実施例で得られたシアン色素混合物を含有するシアニンインク組成物と光学濃度が合うように調整した。比較例としては、Project Cyan 1 (比較例1、アピシア社製) と C. I. Direct Blue 86 (比較例2、日本化薬社製) を用いた。

またカラー印刷時のイエローインク、マゼンタインク、ブラックインクはキャノンインクジェットプリンターBJ F850用の純正インクを用いた。

(B) インクジェットプリント

インクジェットプリンタ (商品名 NEC社PICTY80L) 又はインクジェットプリンタ (商品名 キヤノン社製BJ F850) を用いて、無機物及び／又はポリマーで表面処理された市販の各2種の光沢紙、光沢紙A (PM写真用紙 KA420PSK (セイコーホーリー社製)) 光沢紙B (プロフェッショナルフォトペーパー PR-101 (キヤノン社製))、同じく2種の光沢フィルム、光沢フィルムA (フォト光沢フィルム HG-201 (キヤノン社製))、光沢フィルムB (専用光沢フィルム MJA4SP6 (セイコーホーリー社製)) の計4種の被記録材料にインクジェット記録を行った。本発明の水性シアンインク組成物及び比較例のシアンインク組成物による記録画像は色相、鮮明性、自然暴露下放置後の色相変化 (ΔE)、オゾンガス下放置後の色相変化 (ΔE) について評価を行った。

(C) 記録画像の評価

① 色相評価

記録画像の色相、鮮明性：記録紙をGRETAG SPM50 (商品名: GRETAG社製) を用いて測色し、L*、a*、b*値を算出した。色相はJNC (社団法人 日本印刷産業機械工業) のJAPAN Colorの標準シアンのカラ

一サンプルと比較した。鮮明性は式 $C^* = ((a^*)^2 + (b^*)^2)^{1/2}$ で計算される C^* 値で評価した。

②自然暴露下放置後の色相変化 (ΔE)

直射日光があたらない風通しの良好な日陰下に 4 ~ 9 月の時期に 7 日間又は 10 日間印刷サンプルを放置した。試験終了後上記の測色システムを用いて試験前後の色差を測定した。またカラー印刷物については目視によって○(色相の変化が小さい)、△(色相の変化が大きい) ×(色差の変化が非常に大きい) で評価を行った。

③オゾンガス下放置後の色相変化 (ΔE)

オゾンウェザーメーターを用いてオゾン濃度 4 p p m、温度 40 °C で印刷サンプルを 5 時間放置した。試験終了後上記の測色システムを用いて試験前後の色差を測定した。またカラー印刷物については目視によって○(色相の変化が小さい)、△(色相の変化が大きい) ×(色差の変化が非常に大きい) で評価を行った。

まず、実施例 1 から 3 で合成されたシアン色素混合物及び比較例 3、4、5 で合成された比較用シアン色素を前記表 1 に示される組成で、それぞれ染料濃度 3 % のインクに調製し、PICTY 80 L で印刷を行ったときの自然暴露下放置試験の試験結果を表 2、3 に示す。

表 2

自然暴露下放置 7 日間の試験結果 (ΔE) (光沢フィルム A)

NH4Cl の量	クロロスルホン化反応温度		
	140 °C	130 °C	120 °C
1.65 当量			11.00(比較例 5)
2.2 当量	9.90(比較例 3)	9.89(比較例 4)	
2.75 当量	9.04(実施例 1)	8.62(実施例 3)	
3.3 当量	8.80(実施例 2)		

表 3

自然暴露下放置 7 日間の試験結果 (ΔE) (光沢フィルム B)

NH ₄ Cl の量	クロロスルホン化反応温度		
	140 °C	130 °C	120 °C
1.65 当量			12.97(比較例 5)
2.2 当量	10.03(比較例 3)	10.31(比較例 4)	
2.75 当量	9.63(実施例 1)	9.13(実施例 3)	
3.3 当量	7.47(実施例 2)		

表 2、3 の結果から明らかにアミノ化剤である塩化アンモニウムの量を、原料銅フタロシアニン(顔料) 1 モルに対して、2.5 モル以上の割合で反応させ、スルホンアミド化率を高めた本発明の色素混合物を使用した場合、色相の変退色は 2 種類の被記録材料で ΔE 10 以下と少なく、良好な結果が得られる。またその目安として 2.5 モル以上使用した方が 2 種類の被記録材料で ΔE が 10 以下のためより好ましい。

次に実施例 1、4～11 で得られた本発明のシアン色素混合物を用いた本発明のシアンインク組成物及び比較用インク組成物(比較例)での記録画像について、前記①、②、③の方法に準じて、色相及び鮮明性の評価(色相評価)、自然暴露下放置後の色相変化(ΔE)、オゾンガス下放置後の色相変化(ΔE)を評価又は測定した結果を表 4 に示す。

なお、インク中の染料濃度は 0.8 % で調製し、PICTY 80 L で印刷を行った。また、比較例のインク組成物は Project Cyan 1(比較例 1) を用いて、本発明のインク組成物と同様に調製して使用した。

表 4

	色相	鮮明性	自然暴露 下放置	オゾンガス 下放置		
				L*	a*	b*
実施例 1						
光沢紙 A	67.3 -42.8 -41.8 59.8		10.4		8.0	

光沢フィルムB	67.3	-41.9	-45.7	62.0	14.5	9.8
実施例4						
光沢紙A	66.4	-39.7	-45.7	60.5	6.7	4.9
光沢フィルムB	66.9	-39.6	-47.1	61.5	9.5	7.7
実施例5						
光沢紙A	67.7	-39.3	-44.2	59.1	8.6	7.1
光沢フィルムB	68.4	-39.2	-45.2	59.8	10.4	7.4
実施例6						
光沢紙A	68.5	-39.9	-41.4	57.5	8.6	7.5
光沢フィルムB	68.7	-39.5	-44.7	59.7	13.2	8.3
実施例7						
光沢紙A	68.0	-39.5	-42.1	57.7	8.6	7.1
光沢フィルムB	68.1	-39.7	-45.0	60.0	12.5	8.0
実施例8						
光沢紙A	69.3	-39.4	-40.9	56.8	9.1	7.5
光沢フィルムB	68.9	-39.6	-44.3	59.4	14.8	8.8
実施例9						
光沢紙A	68.6	-40.4	-41.1	60.4	9.3	8.0
光沢フィルムB	68.2	-40.3	-44.9	60.3	15.4	9.1
実施例10						
光沢紙A	69.3	-39.8	-40.7	56.9	8.6	7.0
光沢フィルムB	69.2	-39.8	-44.0	59.3	13.6	8.0
実施例11						
光沢紙A	68.0	-39.3	-44.2	59.1	—	3.1
光沢フィルムB	67.5	-39.1	-45.6	60.1	—	5.7
比較例1						
光沢紙A	68.4	-44.3	-37.6	58.1	16.8	15.3
光沢フィルムB	68.5	-42.0	-44.1	60.9	22.5	20.0

表4の結果から、本発明の各実施例の化合物を用いたとき、自然暴露下に放置後の変退色性 (ΔE) 及びオゾンガス下に放置後の変退色性 (ΔE) が小さく、良好な結果であることがわかる。これは一般的にインクジェット用シアンインクに用いられている Project Cyan 1 (比較例1) と比べてかなり向上している。

また実施例7のものを用いた場合が実施例9のものを用いた場合と比較して変退色が少なく、良好な結果であることから、中性～アルカリ性、好ましくはpH 7から11の塩析によって変退色に悪影響を及ぼす化合物が取り除かれていることがわかる。同様に実施例10のものを用いた場合と実施例9のものを用いた場合を比較したとき、メタノールを用いて脱塩を行ったほうが変退色が小さく、良好である。このことからメタノールのようなアルコール、好ましくは低級アルコール例えば炭素数1乃至3のアルコールによっても退色に悪影響を及ぼす化合物が取り除かれていると考えられる。それを裏付けるため、実施例7の塩析濾液をpH 2で酸析し、塩析濾液中残存していたシアン色素混合物を取り出し、得られたシアン色素混合物につき、上記オゾンガス下放置試験を行ったところ、光沢紙Aで ΔE は11.7、光沢フィルムBで ΔE は13.5と実施例7のものの場合に比べてかなり悪い結果であった。また実施例10の濾液のメタノール水溶液を、pH 2で酸析を行いシアン色素混合物を取り出したものは上記オゾンガス下放置試験で光沢紙Aで ΔE は14.6、光沢フィルムBで ΔE は14.4と実施例10のものの場合に比べてかなり悪い結果であった。これらのデータからもpH 7から11の塩析及びメタノールを用いた脱塩によって、自然暴露下放置後の変退色性及びオゾンガス下に放置後の変退色性を増強する不純物を除去することができることがある。

次に実施例1及び実施例4から実施例11で得られたシアン色素混合物のN,N-ジメチルホルムアミド中の分光光度計の吸収カーブ（吸光度を1から2AbSに調整）を測定し、615nmから640nmの吸収ピークの波長をCとし、655nmから680nmの吸収ピークの波長をDとしたときD-C($\Delta \lambda$)を測定した。その結果を表5に示す。

表 5

D - C ($\Delta \lambda$) 値

実施例 1	4 6 . 5	実施例 4	4 4 . 4	実施例 5	4 3 . 8
実施例 6	4 4 . 9	実施例 7	4 4 . 2	実施例 8	4 5 . 2
実施例 9	4 5 . 1	実施例 10	4 4 . 9	実施例 11	4 2 . 2

表 5 で得られた $\Delta \lambda$ とオゾンガス下に放置後の変退色性 (ΔE) の相関性をみるため、該 $\Delta \lambda$ と光沢フィルム B を用いたときの該変退色性 (ΔE) データの相関性を図 12 に示す。

$\Delta \lambda$ と ΔE をそれぞれ横軸、縦軸にしたところ、実施例 1 及び実施例 4 ~ 実施例 11 で得られたシアン色素混合物は $\Delta \lambda$ と ΔE で比例関係にあり、 $\Delta \lambda$ の値が小さなほどオゾンガス下に放置後の変退色性が小さいことがわかる。よってオゾンガス下に放置後の変退色性を良好にするためには $\Delta \lambda$ の値が小さいものを使用すればよい。塩化アンモニウム 2.75 モル使用したときの $\Delta \lambda$ が 46.5 であることから、48 以下が目安になる。

次に実施例 1 及び 4 で得られたシアン色素混合物を用いて、インク中の染料濃度を高濃度シアンインクは 4.0 % で調整し、低濃度シアンインクは 0.8 % に調整し、得られたインクをインクジェットプリンタ BJ F850 を用いてカラー印刷を行った。このとき用いたイエローインク、マゼンタインク、ブラックインクは BJ F850 用の純正品を用いた。こうして得られた印刷物を 10 日間自然暴露下及びオゾンガス下放置の試験を行った。自然暴露下の試験結果を表 6 にオゾンガス下の試験結果を表 7 に示す。本試験では比較例として Project Cyan 1 (比較例 1) と C. I. Direct Blue 86 (比較例 2) を用いた。

表 6

試験インク	10 日間自然暴露下放置の変退色試験			
試験後の ΔE	カラー印刷物	試験後の ΔE	カラー印刷物	
光沢紙 A	光沢紙 A	光沢紙 B	光沢紙 B	

実施例 4	9 . 9	△～○	9 . 1	△～○
実施例 1	13 . 7	△	16 . 2	△
比較例 1	22 . 2	×	28 . 4	×
比較例 2	28 . 1	×	36 . 8	×

表 7

試験インク オゾンガス下放置の変退色試験

	試験後の△E 光沢紙A	カラー印刷物		試験後の△E 光沢紙B	カラー印刷物 光沢紙B
		光沢紙A	光沢紙B		
実施例 4	8 . 1	△～○	7 . 2	△～○	
実施例 1	11 . 5	△	10 . 8	△	
比較例 1	17 . 6	×	16 . 3	×	
比較例 2	19 . 5	×	18 . 4	×	

表 6 及び表 7 より、本発明のシアンインクを用いてカラー印刷されたものは現在一般的に使用されているシアンインクを用いてカラー印刷されたものと比較して自然暴露下放置及びオゾンガス下放置の変退色が非常に少なく、インクジェットプリンタ用に最適なインクである。

以上、自然暴露下放置及びオゾンガス下放置の何れにおいても、本発明シアンインクでの印刷物の変退色が非常に少ないとから、本発明のシアンインクは現在使用されているシアンインクと比較して、光沢紙及び光沢フィルムの印刷により適したシアンインクであることがわかる。

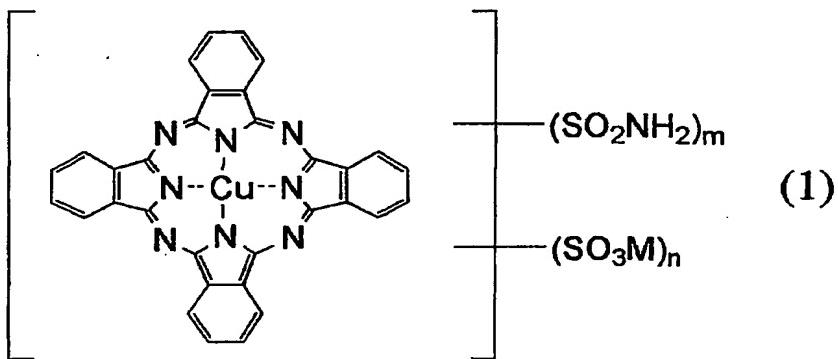
産業上の利用可能性

本発明のシアンインク組成物に用いたシアン化合物は長期間保存後の結晶析出、物性変化、色変化等もなく、貯蔵安定性が良好である。又、本発明のインク組成物をインクジェット記録用のシアンインクとして使用した場合、特に光沢紙と呼ばれる無機物及び／又はポリマーで表面処理された情報伝達シートでの印刷において、自然暴露下放置及びオゾンガス下放置した場合でも変退色が少ない優

れた結果を示している。そして印刷面は鮮明で理想に近いシアン色であることから、他のマゼンタ、イエローのインクと共に用いる事で、広い可視領域の色調を色出しする事ができる。従って、本発明のインク組成物はインクジェット記録用のシアンインクとして極めて有用である。

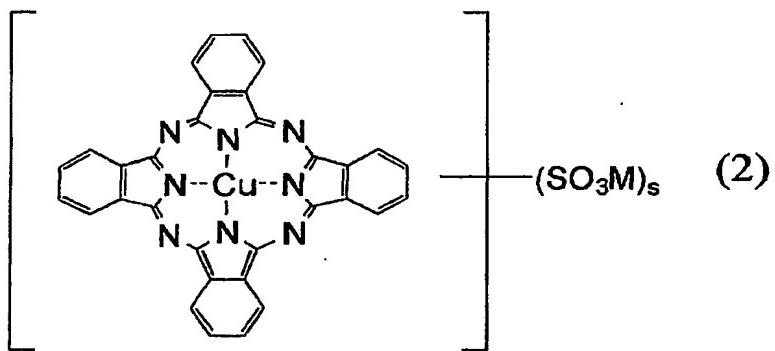
請求の範囲

1. 銅フタロシアニンをクロロスルホン化した後アミド化する際に、アミノ化剤を、原料銅フタロシアニン化合物 1 モルに対して 2.5 モル以上の割合で反応させて得られる化合物であり、且つ該化合物が下記式 (1)



(式中、Mはプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機アミンのオニウムイオンまたはアンモニウムイオンを示す。mは1から4の整数であり、nは0から3の整数であり、かつm+nは1から4の整数である。)
で表される化合物の混合物であることを特徴とするシアン色素混合物。

2. 式 (2)

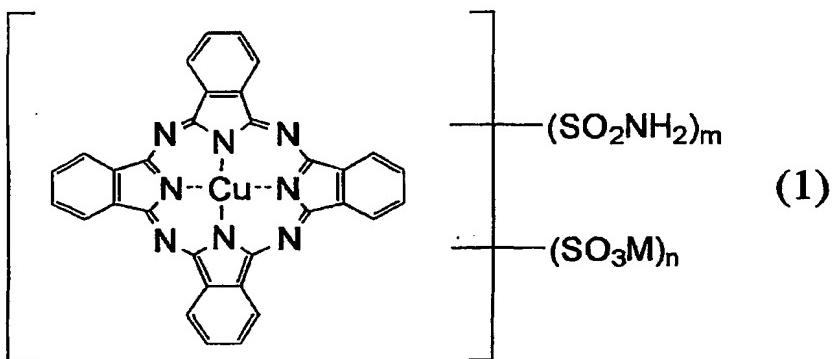


(式中、Mはプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機アミンのオニウムイオンまたはアンモニウムイオンを示す。sは2から4の整数である。)

で表される化合物に塩素化剤を反応させ、スルホン酸基をクロロスルホン化し、

次いで、式（2）の化合物 1 モルに対して、2. 5 モル以上の割合のアミノ化剤を反応させて得られることを特徴とする式（1）で表されるシアン色素混合物。

3. 下記式（1）



(式中、Mはプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機アミンのオニウムイオンまたはアンモニウムイオンを示す。mは1から4の整数であり、nは0から3の整数であり、かつm+nは1から4の整数である。)

で表される化合物であり、かつ水中で濃度を0.01 g / lに調整したときの分光光度計の吸収カーブにおいて590 nmから630 nmの間にλ_{max}があり、640 nmから670 nmの間にはピークを持たないシアン色素混合物。

4. N, N-ジメチルホルムアミド中で、吸光度を1から2 Absに調整したときの分光光度計の吸収カーブにおいて615 nmから640 nmの範囲と655 nmから680 nmの範囲に吸収ピークを有する化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第1項又は請求の範囲第2項に記載のシアン色素混合物。

5. N, N-ジメチルホルムアミド中で、且つ吸光度を1から2 Absに調整したときの分光光度計の吸収カーブにおいて615 nmから640 nmの吸収ピークの波長をCとし、655 nmから680 nmの吸収ピークの波長をDとしたときD-Cの値が48 nm以下の化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第1項又は請求の範囲第2項に記載のシアン色素混合物。

6. フォトダイオードアレイ検出器を有する高速液体クロマトグラフィー(展開溶媒：アセトニトリル／磷酸二水素アンモニウム水溶液)での測定において640 nmから670 nmにλ_{max}を有する成分の面積百分率の総計が検出波長2

54 nmで全体の50%以下である請求の範囲第1項又は請求の範囲第2項に記載のシアン色素混合物。

7. フォトダイオードアレイ検出器を有する高速液体クロマトグラフィー(展開溶媒:アセトニトリル/磷酸二水素アンモニウム水溶液)での測定において590 nmから630 nmの吸収ピークの吸光度をAとし、640 nmから670 nmの吸収ピークの吸光度をBとしたとき、検出されたすべての成分の吸光度の和をそれぞれ ΣA 、 ΣB で表したとき、 $\Sigma B / \Sigma A$ の値が1以下である請求の範囲第1項又は請求の範囲第2項に記載のシアン色素混合物。

8. フォトダイオードアレイ検出器を有する高速液体クロマトグラフィー(展開溶媒:アセトニトリル/磷酸二水素アンモニウム水溶液)での測定において590 nmから630 nmの間にある吸収ピークの吸光度をAとし、640 nmから670 nmの間にある吸収ピークの吸光度をBとしたとき、B/Aの値が1以下ののみの成分をもつ化合物で構成された請求の範囲第1項又は請求の範囲第2項に記載のシアン色素混合物。

9. 請求の範囲第1項乃至請求の範囲第8項のいずれか一項に記載のシアン色素混合物を含有することを特徴とする水性シアンインク組成物。

10. 請求の範囲第1項又は請求の範囲第2項に記載のシアン色素混合物を含む溶液をpH 7から11の範囲で塩析を行うことにより、分光光度計で640 nmから670 nmの間の吸光度を低下させる請求の範囲第1項又は請求の範囲第2項に記載のシアン色素混合物の精製方法。

11. 請求の範囲第1項又は請求の範囲第2項に記載のシアン色素混合物を、水を含有するメタノール、エタノール又は2-プロパノール中に攪拌懸濁させ、次いで濾別することを特徴とする分光光度計で640 nmから670 nmの間の吸光度を低下させる請求の範囲第1項又は請求の範囲第2項に記載のシアン色素混合物の精製方法。

12. 請求の範囲第10項乃至請求の範囲第11項に記載の方法で精製された請求の範囲第1項又は請求の範囲第2項に記載のシアン色素混合物を含有することを特徴とする水性シアンインク組成物。

13. インクジェット記録用である請求の範囲第9項又は請求の範囲第12項に

記載の水性シアンインク組成物。

14. 請求の範囲第9項、請求の範囲第12項又は請求の範囲第13項に記載の水性シアンインク組成物を用いて二種類の濃度でインクを調製し、高濃度のインクは2.5から7重量%で濃度を調整し、低濃度のインクは0.5から2.5重量%で濃度が調整されてなる水性シアンインク組成物セット。

15. インク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行なうインクジェット記録方法において、インクとして請求の範囲第9項、請求の範囲第12項又は請求の範囲第13項のいずれか一項に記載の水性シアンインク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法。

16. 被記録材が情報伝達用シートである請求の範囲第15項に記載のインクジェット記録方法。

17. 被記録材が無機物及びポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1つで表面処理された情報伝達用シートである請求の範囲第15項に記載のインクジェット記録方法。

18. 被記録材が、シリカ、アルミナ及びセラミックスからなる群から選ばれる少なくとも1種の無機物で表面処理された情報伝達用シートである請求の範囲第15項に記載のインクジェット記録方法。

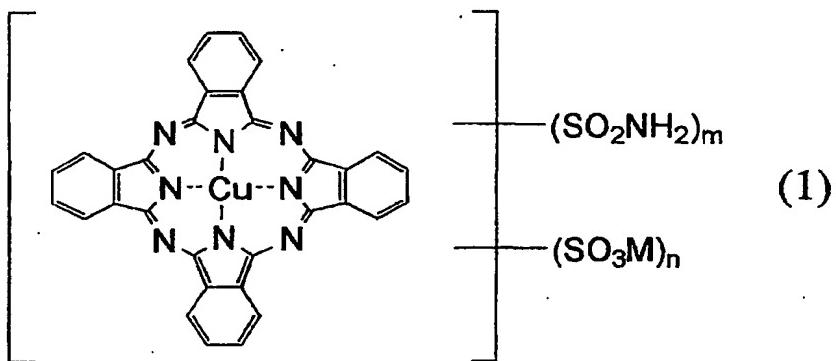
19. 被記録材が、親水性ポリマー、アクリル系ポリマー及びポリウレタン系ポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種のポリマーで表面処理された情報伝達用シートである請求の範囲第15項に記載のインクジェット記録方法。

20. 被記録材が、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンからなる群から選ばれる少なくとも1種の親水性ポリマーで表面処理された情報伝達用シートである請求の範囲第15項に記載のインクジェット記録方法。

21. 請求の範囲第9項、請求の範囲第12項又は請求の範囲第13項のいずれか一項に記載の水性シアンインク組成物を含有する容器。

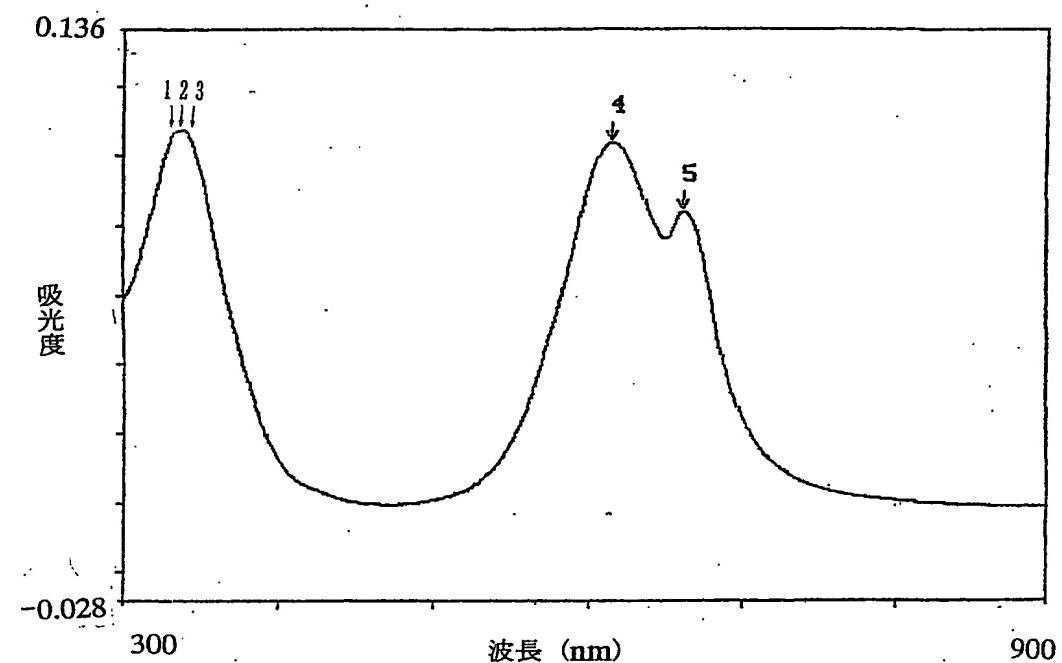
22. 請求の範囲第21項に記載の容器を有するインクジェットプリンタ。

23. 下記式(1)



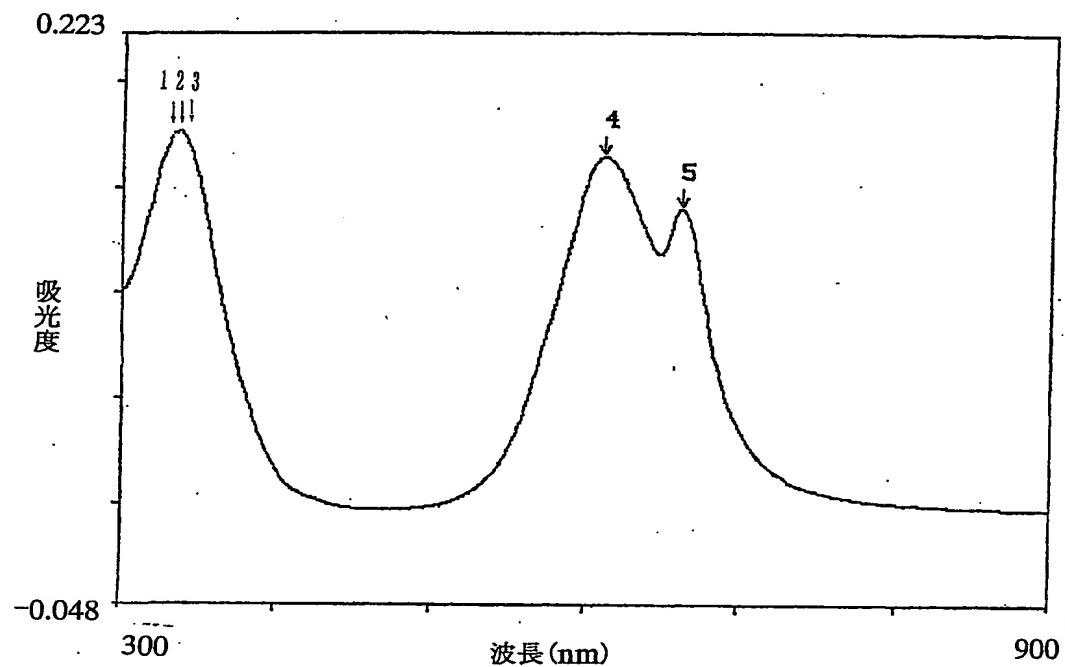
(式中、Mはプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機アミンのオニウムイオンまたはアンモニウムイオンを示す。mは1から4の整数であり、nは0から3の整数であり、かつm+nは1から4の整数である。)で表される化合物の混合物であり、かつ、N, N-ジメチルホルムアミド中で、吸光度を1から2A_{bs}に調整したときの分光光度計の吸収カーブにおいて、615 nmから640 nmの範囲と655 nmから680 nmの範囲に吸収ピークを有し、更に、615 nmから640 nmの吸収ピークの波長をCとし、655 nmから680 nmの吸収ピークの波長をDとしたときD-Cの値が48 nm以下の化合物を含有することを特徴とするシアン色素混合物。

図 1



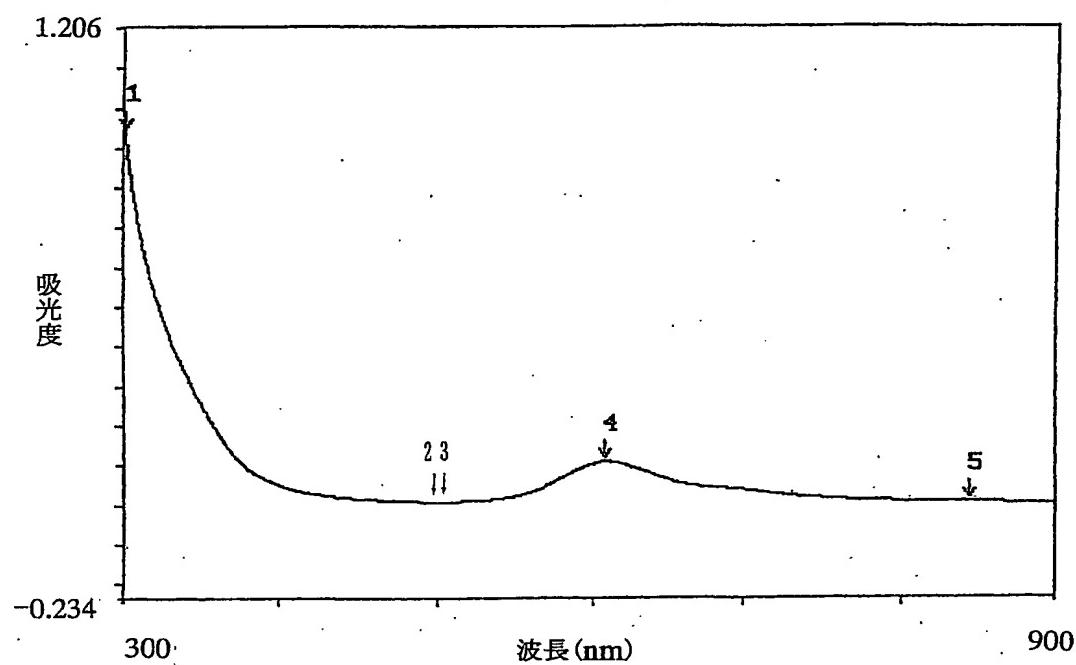
1/12

図 2



2/12

図 3



3/12

図4

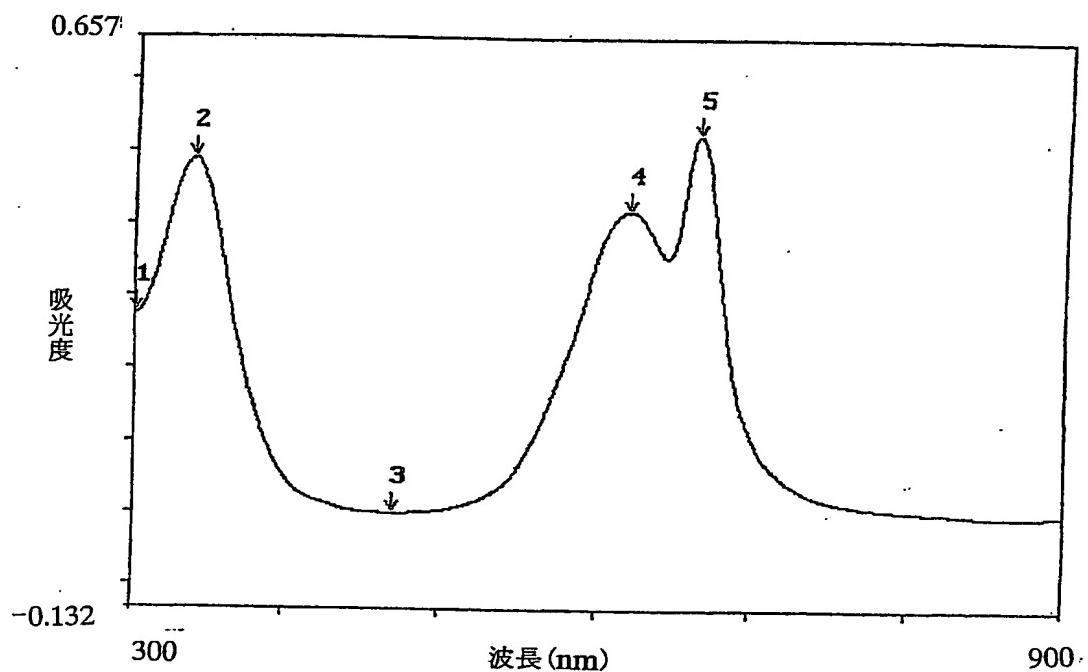


図 5

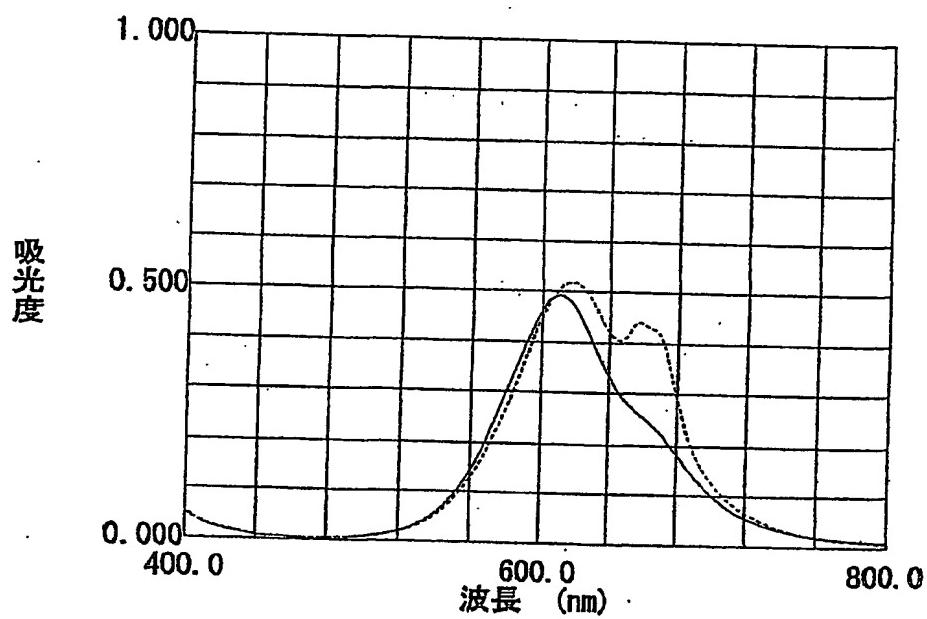


図6

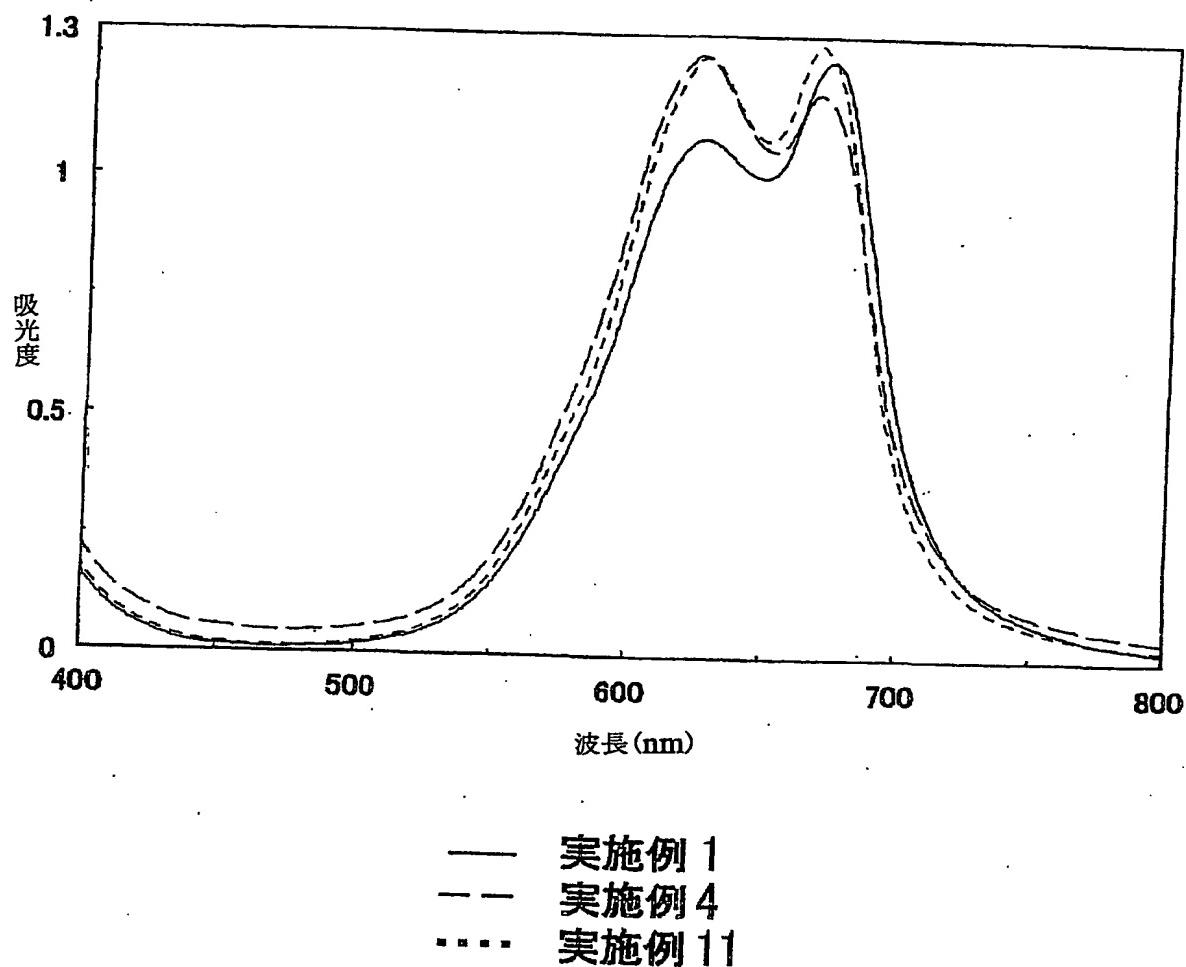
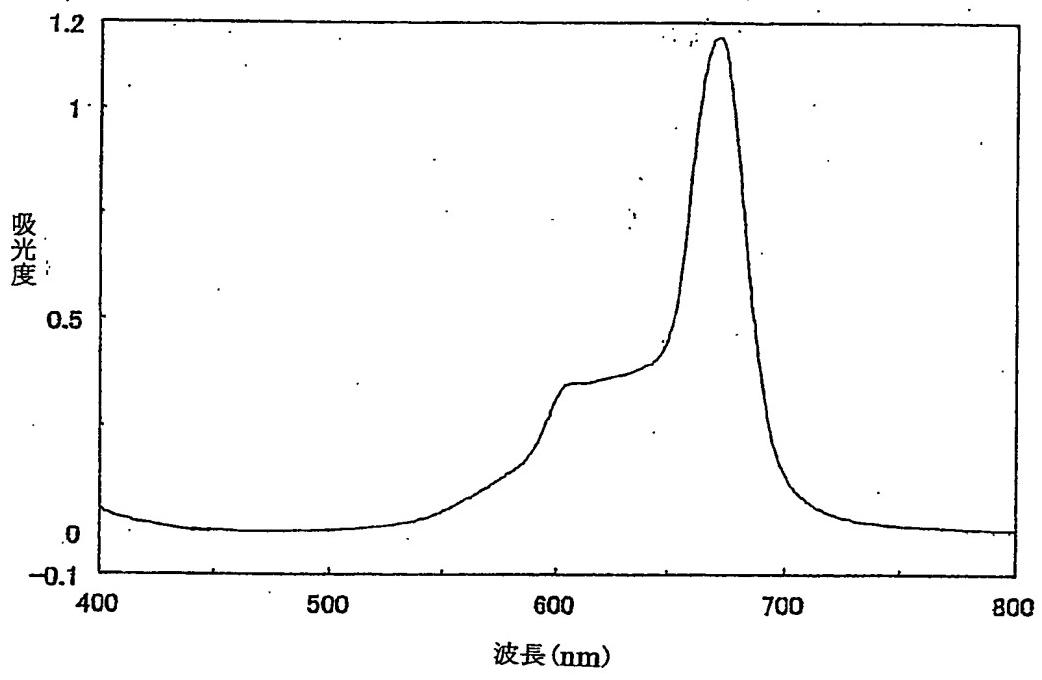


図 7



比較例1

図 8

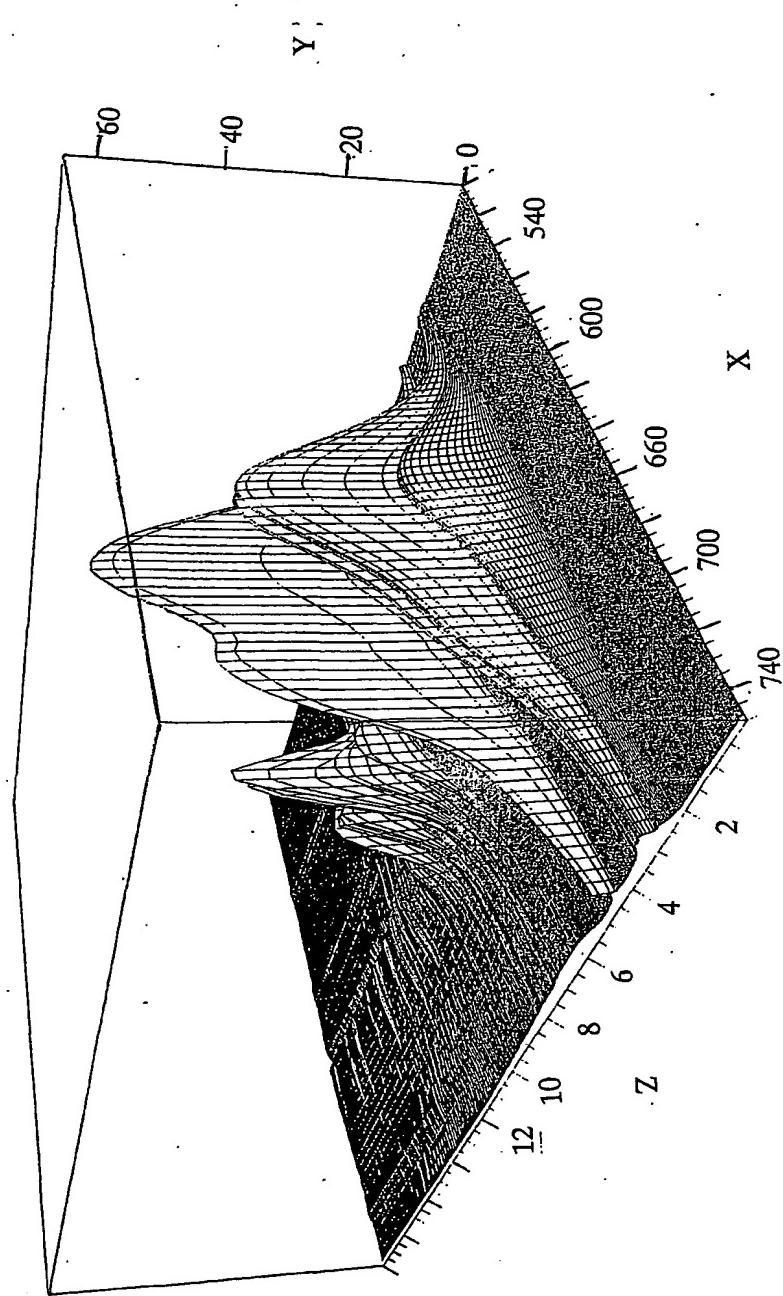
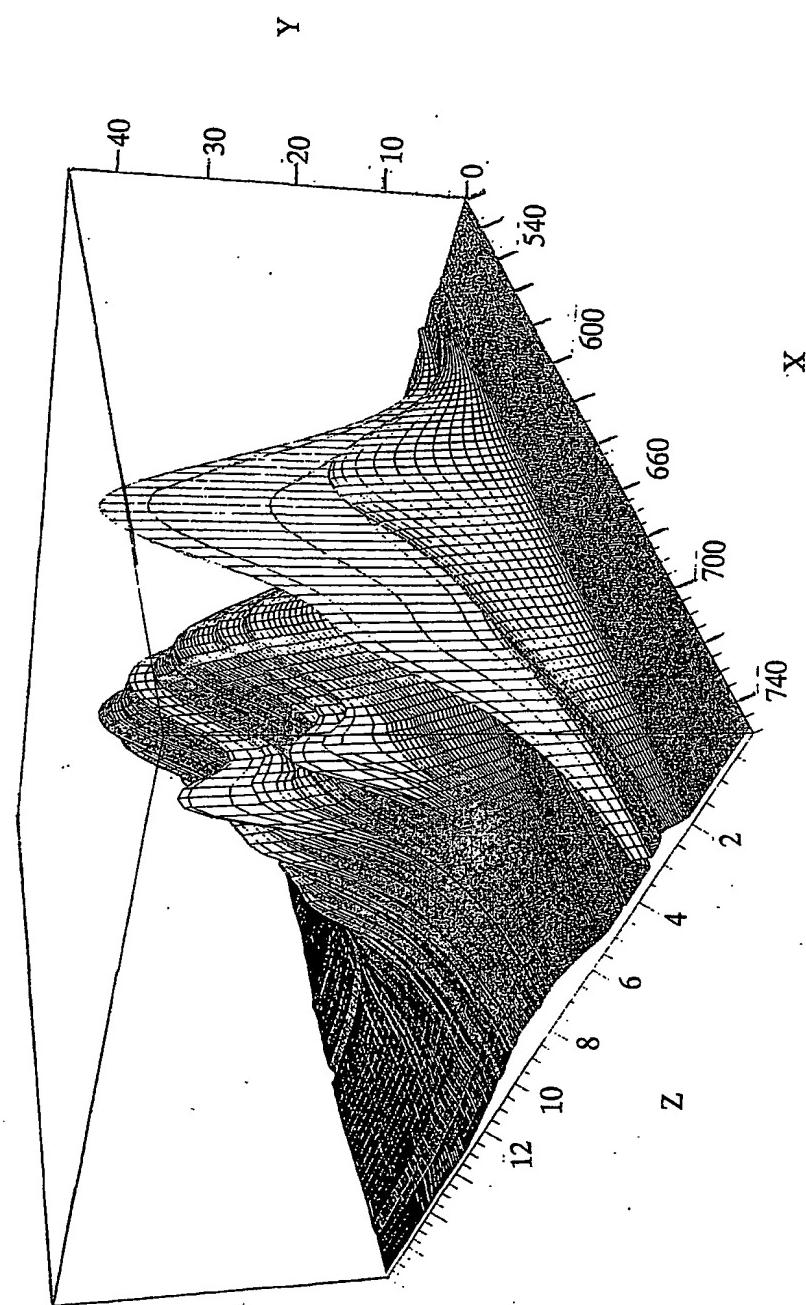
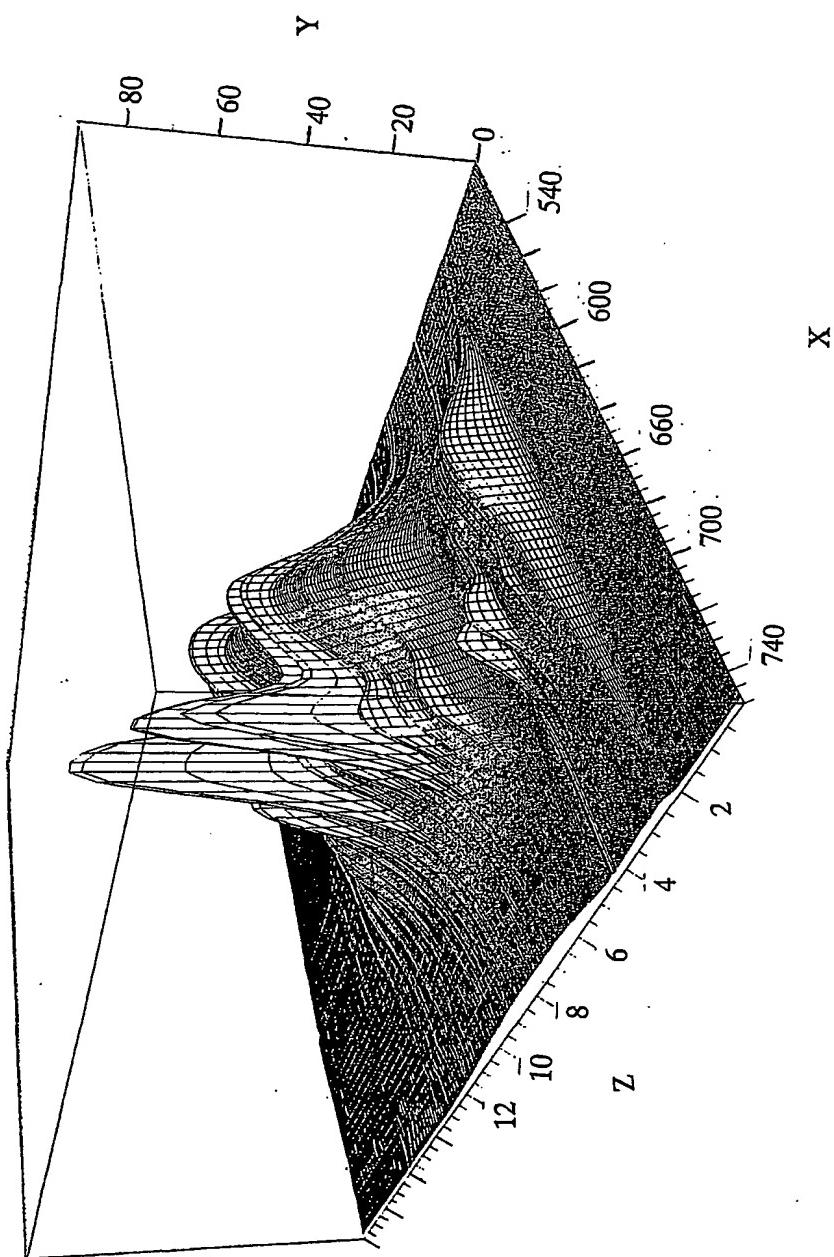


図9



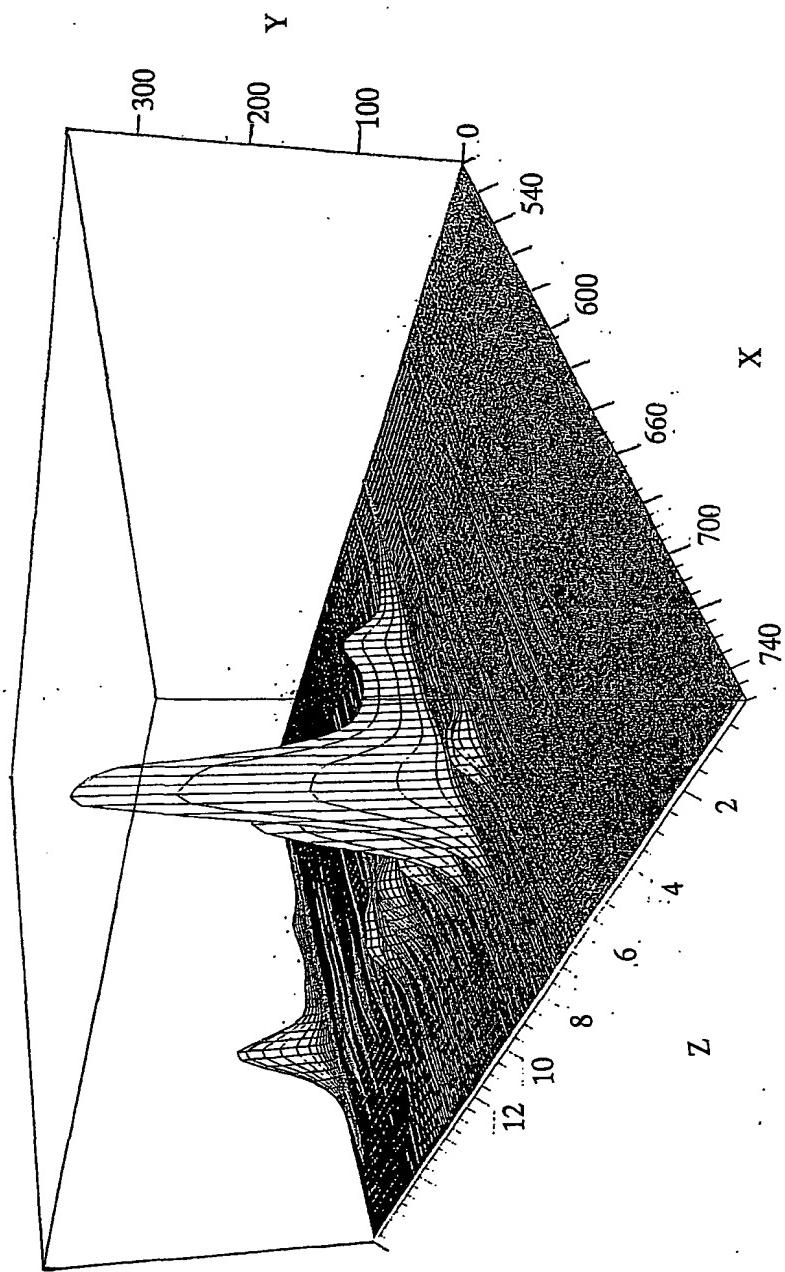
9/12

図10



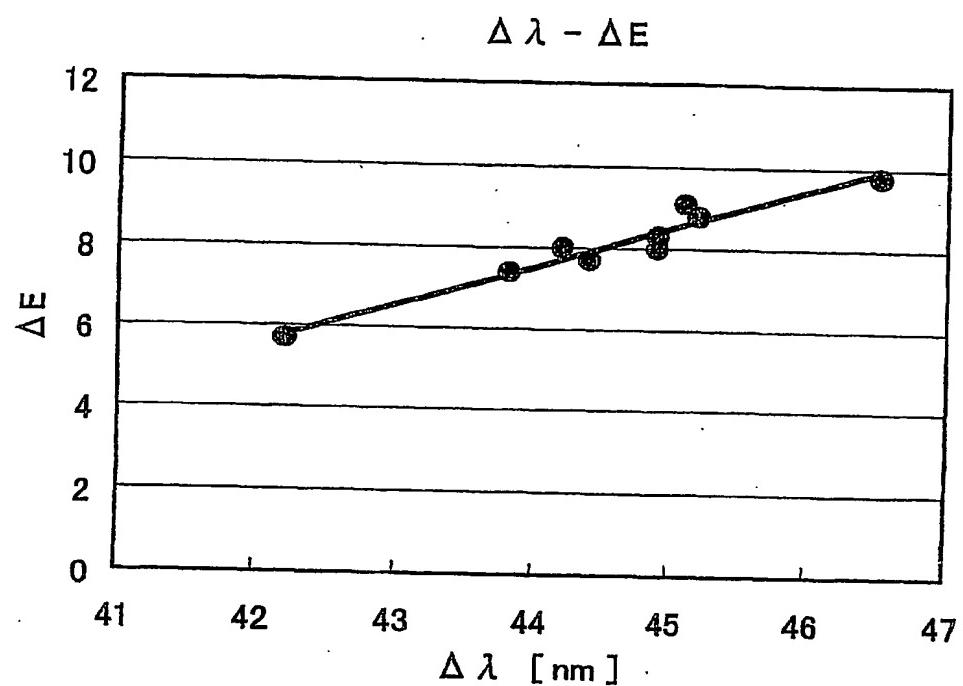
10/12

図11



11/12

図12



$$y = 0.9656x - 34.957$$
$$R^2 = 0.9451$$

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06403

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09B47/26, C09D11/00, B41M5/00, B41M2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09B47/26, C09D11/00, B41M5/00, B41M2/01

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 7-138511 A (Ricoh Company, Ltd.), 30 May, 1995 (30.05.95) (Family: none)	1-2, 9, 13-22 3-8, 10-12, 23
X A	JP 62-190273 A (Canon Inc.), 20 August, 1987 (20.08.87) (Family: none)	1-2, 9, 13-22 3-8, 10-12, 23

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 19 November, 2001 (19.11.01)	Date of mailing of the international search report 27 November, 2001 (27.11.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Faxsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl. C09B47/26, C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl. C09B47/26, C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAPLUS(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 7-138511 A (株式会社リコー) 30.5月.1995(30.05.95) (ファミリーなし)	1-2, 9, 13-22 3-8, 10-12, 23
X A	JP 62-190273 A (キャノン株式会社) 20.8月.1987(20.08.87) (ファミリーなし)	1-2, 9, 13-22 3-8, 10-12, 23

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 19. 11. 01	国際調査報告の発送日 27.11.01
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 本堂 裕司 電話番号 03-3581-1101 内線 3443 

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.